

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

②7 EP 0 677 989 B 1

⑩ DE 693 21 139 T 2

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**A 01 N 25/26**  
A 01 N 25/34  
A 01 N 59/16  
C 08 K 9/10

- |    |   |                |
|----|---|----------------|
| ②1 | Deutsches Aktenzeichen:                               | 693 21 139.3   |
| ②6 | PCT-Aktenzeichen:                                     | PCT/US93/00194 |
| ②6 | Europäisches Aktenzeichen:                            | 93 903 055.7   |
| ②7 | PCT-Veröffentlichungs-Nr.:                            | WO 94/15462    |
| ②6 | PCT-Anmeldetag:                                       | 11. 1. 93      |
| ②7 | Veröffentlichungstag<br>der PCT-Anmeldung:            | 21. 7. 94      |
| ②7 | Erstveröffentlichung durch das EPA:                   | 25. 10. 95     |
| ②7 | Veröffentlichungstag<br>der Patenterteilung beim EPA: | 16. 9. 98      |
| ②7 | Veröffentlichungstag im Patentblatt:                  | 12. 5. 99      |

⑦3 Patentinhaber:  
E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,  
US

⑦4 Vertreter:  
Abitz & Partner, 81679 München

②4 Benannte Vertragsstaaten:  
DE

⑦2 Erfinder:  
JACOBSON, Howard, Wayne, Wilmington, DE  
19810, US; SCHOLLA, Michael, Heal, Wilmington,  
DE 19808, US; SAMUELS, Sam, Louis, Claymont,  
DE 19703, US

⑤4 ANTIMIKROBIELLE ZUSAMMENSETZUNGEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

BEST AVAILABLE COPY

DE 693 21 139 T 2

DE 693 21 139 T 2

11.12.98

1

93 903 055.7-2110

## TITEL

5

ANTIMIKROBIELLE ZUSAMMENSETZUNGEN, VERFAHREN ZU  
IHRER HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

10

### GEBIET DER ERFINDUNG

Die Erfindung betrifft eine antimikrobielle Pulverzusammensetzung, umfassend anorganische Teilchen mit einer primären Oberflächenbeschichtung aus einem Metall oder einer Metallverbindung und einer sekundären Beschichtung, die eine Schutzfunktion erfüllt, wie beispielsweise Siliciumdioxid und Aluminiumoxid, sowie Verfahren zur Steigerung der Dispergierbarkeit.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist auf einen polymeren Gegenstand gerichtet, umfassend wenigstens ein Polymeres und die zuvor genannte antimikrobielle Zusammensetzung, sowie auf Verfahren zur Herstellung des genannten polymeren Gegenstandes. Die Erfindung ist auch auf bifunktionelle Pulver gerichtet, die entweder zum Mattieren von Fasern sowie auch zur Bereitstellung antimikrobieller Eigenschaften verwendet werden können.

Ein anderer Aspekt der Erfindung ist auf Verfahren zur Bekämpfung von Mikroorganismen und auf verschiedene Anwendungen gerichtet, die auf der Verwendung der zuvor erwähnten antimikrobiellen Materialien beruhen.

30

## BESCHREIBUNG DES VERWANDTEN STANDES DER TECHNIK

Polymergegenstände mit antimikrobiellen Eigenschaften werden in der Literatur beschrieben. Solche Gegenstände werden in verschiedenen Gestalten und Dimensionen hergestellt, wie beispielsweise in Form von Granulat, Folien, Fasern, Behältern, Röhren, strukturellen Komponenten, medizinischen Geräten, etc. Es ist auch bekannt, daß bestimmte Metalle, wie

beispielsweise Silber, Kupfer und Zink oder ihre Verbindungen als antimikrobielle Mittel wirksam sind. Es sind zahlreiche Versuche unternommen worden, diese Eigenschaft in Polymergegenständen auszunützen.

5           Beispielsweise beschreibt das US-Patent 4 906 466 eine antimikrobielle Zusammensetzung, umfassend eine Silberverbindung, ausgewählt unter  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , welche auf einem physiologisch inerten Teilchen abgeschieden ist, ausgewählt unter den Oxiden von Ti, Mg, Al, Si, Ce, Hf, Nb und  
10 Ta, Calciumhydroxyapatit und Bariumsulfat. Es wird beschrieben, daß die Zusammensetzungen durch den Einbau anderer Bestandteile, wie beispielsweise Dispersionshilfen, modifiziert werden können, und daß diese Zusammensetzungen in polymere Materialien in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-% des Composites  
15 eingearbeitet werden können. Die antimikrobielle Silberverbindung kann in Berührung mit dem Polymergegenstand Wechselwirkungen mit diesem eingehen und unerwünschte Effekte erzeugen, wie beispielsweise ein Dunkelwerden aufgrund der Reduktion zu metallischem Silber.

20           Verschiedene Patente beschreiben antimikrobielle Zusammensetzungen, in denen Zeolithteilchen Träger für antimikrobielle Metallionen sind. Zeolithe sind Aluminosilikate natürlichen oder synthetischen Ursprungs, die Stellen aufweisen, an denen ein kationischer Austausch erfolgen kann. Durch  
25 Behandlung dieser mit Lösungen von Metallionen kann ein gewünschtes antimikrobielles Metallion in die Zeolithstruktur ausgetauscht werden. Polymergegenstände mit antimikrobiellen Eigenschaften können durch Einarbeiten der behandelten Zeolithe in das Polymere hergestellt werden, oder der Zeolith  
30 kann mit dem Polymeren gemischt und dann mit einer Lösung des gewünschten antimikrobiellen Metallions behandelt werden. Es sind keine Sperrbeschichtungen auf den Teilchen vorgesehen, um Wechselwirkungen der Metallionen mit dem Polymeren zu verhindern, die Freisetzungsgeschwindigkeit antimikrobieller Spezies  
35 zu kontrollieren oder die Dispersion der Teilchen in dem Polymergegenstand zu erleichtern. Beispielsweise ist die Verwendung von Zeolithteilchen in Polymergegenständen detailliert in

dem US-Patent 4 775 585 beschrieben, und speziell die US-Patentschrift 4 525 410 ist auf Faseranwendungen gerichtet. Darüber hinaus ist erkannt worden, daß Zeolithpulver zur Agglomerisation tendieren und hinsichtlich der Dispergierbarkeit beim Mischen mit Harzen unterlegen sind. Das US-Patent 4 741 779 setzt feines Siliciumdioxid, entweder trocken oder als Sol, zu, um ein Zeolithpulver zur Verfügung zu stellen, das eine hohe Freifließbarkeit und geringe Agglomerierungseigenschaften besitzt. Derartige Probleme wie Aggregation und Farbentwicklung in polymeren antimikrobiellen Zeolithzusammensetzungen werden auch in der JP 01164722 angesprochen, die die Verwendung von Additiven, wie beispielsweise Fettsäuresalze, zur Unterstützung der Dispersion und UV-Lichtabsorbierungsmittel zur Verhinderung der Farbentwicklung betrifft.

Es ist höchst wünschenswert, daß das antimikrobielle Additiv leicht innerhalb der Polymermatrix ohne wesentliche nachteilige Effekte auf die Polymereigenschaften dispergiert werden kann. Es ist auch wünschenswert, daß das antimikrobielle Mittel bei ökonomischen Einsatzmengen wirksam zur Kontrolle von Mikroorganismen ist und über Monate oder Jahre hinweg wirksam bleibt. Die meisten im Handel erhältlichen Zusammensetzungen leiden unter verschiedenen Mängeln bei der Endanwendung. Sie sind oft agglomeriert und deshalb schwierig in Endanwendungssystemen zu dispergieren. Zusätzlich ist die antimikrobielle Komponente in den Endanwendungssystemen in direktem Kontakt mit der Produktmatrix, mit welcher sie reagieren kann, was zu einer Verschlechterung der Eigenschaften, der Entwicklung von Verfärbung oder Fleckenbildung oder anderer unerwünschter Dinge führen kann. Die Entwicklung von Farbe erfolgt während des Formgebungsprozesses, d.h. bei der Erzeugung eines Polymerformgegenstandes. Der Grund für die Farbbeeinträchtigung kann auf die hohen Metallbeladungen des Standes der Technik zurückgeführt werden. Es besteht ein Bedürfnis für antimikrobielle Zusammensetzungen, die diese Mängel nicht aufweisen, insbesondere wenn sie in eine Polymermatrix eingebaut werden. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfüllen dieses Bedürfnis.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Ein Aspekt der Erfindung betrifft eine antimikrobielle Zusammensetzung, umfassend anorganische Teilchen, die eine erste Beschichtung, d.h. eine Primärbeschichtung aus einem Metall oder Metallverbindung, d.h. eine antimikrobielle Spezies oder Komponente in einer Menge von etwa 0,05 bis 20 Gew.-% des Kernmaterials, aufweisen. Die erste Beschichtung stellt die antimikrobiellen Eigenschaften bereit. Eine zweite Beschichtung umfaßt eine Schicht aus Siliciumdioxid, Silikaten, Borsilikaten, Aluminosilikaten, Aluminiumoxid, Aluminiumphosphat oder Mischungen von diesen in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-% des Kernmaterials. Die zweite Beschichtung wirkt als Barriere zwischen dem antimikrobiellen Teilchen und einer Polymermatrix, in welches es eingebaut werden kann, wodurch die Wechselwirkung mit dem Polymeren minimisiert wird. In Abwesenheit einer solchen Barriere können nachteilige Wechselwirkungen zwischen der Polymermatrix und der antimikrobiellen Komponente auftreten. Dies kann zu einer unerwünschten Verfärbung oder Fleckenbildung der Polymerteilchen und auch zu einer Verschlechterung der physikalischen Eigenschaften führen. Es wird angenommen, daß die Sekundärbeschichtungsschicht die Geschwindigkeit beeinflußt, mit der die antimikrobielle Komponente aus einem dispergierten Teilchen in die Polymermatrix diffundiert. Die geringe restliche Porosität der Siliciumdioxid- oder Aluminiumoxidbeschichtung gestattet beispielsweise auch, daß die antimikrobielle Komponente mit einer geringen kontrollierten Geschwindigkeit hindurchdiffundiert und damit die Dauer der antimikrobiellen Aktivität verlängert. Darüber hinaus erhöht die Fähigkeit, die Dispergierbarkeit der erfindungsgemäßen teilchenförmigen Zusammensetzungen einzustellen, sowohl ihre Anwendungseffizienz, und sie verbessert auch die Qualität des Produktes. Die antimikrobiellen Teilchen können zusätzlich eine tertiäre Beschichtungsschicht aus einem hydratisierten Metalloxid aufweisen, welches sehr viel weniger agglomeriert ist und sich leicht in Polymeren dispergieren läßt. Beispielsweise erhöht eine tertiäre Beschichtung aus wasserhaltigem Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Zirkoniumoxid

oder Seltenen Erdmetallen den isoelektrischen Punkt der Zusammensetzung. Die Kontrolle des isoelektrischen Punktes zwischen etwa 5,5 und etwa 9,5 wirkt sich günstig hinsichtlich der Erleichterung der Dispersion und/oder der Flocculation der teilchenförmigen Zusammensetzung während der Verarbeitung in der Fabrik und ihren Endanwendungen aus. Dies erhöht sowohl die Verwendungswirksamkeit der antimikrobiellen Pulver und führt auch zu einer Verbesserung der Qualität der Polymercomposite. Eine verbesserte Dispergierbarkeit kann auch durch Mikronisieren des Produkts mit geringen Mengen von beispielsweise 0,1 bis 1 % an organischen Dispersionshilfen erreicht werden. Die Dispersionshilfen können entweder in die antimikrobiellen Pulver eingearbeitet werden, oder sie können während des Verfahrens zur Einarbeitung dieser in die Polymeren eingebaut werden.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung sind Verfahren zur Herstellung der antimikrobiellen Zusammensetzung und zur Erhöhung der Dispergierbarkeit, umfassend die Stufen:

- (a) Bilden einer wäßrigen Suspension der Kernmaterialteilchen;
- (b) Abscheiden einer ersten Beschichtung der gewünschten antimikrobiellen Komponente oder der gewünschten antimikrobiellen Komponenten auf der Oberfläche der Kernteilchen unter Anwendung geeigneter Ausfällungsreaktionen;
- (c) Abscheiden einer sekundären Schutzschicht aus Siliciumdioxid und/oder Aluminiumoxid durch Zusatz von Alkalimetallsilikat oder -aluminat zur Suspension und Halten des pH-Werts innerhalb vorgegebener Grenzen;
- (d) gegebenenfalls Aufbringen einer zusätzlichen Beschichtung aus einem wasserhaltigen Metalloxid durch Behandlung der suspendierten Teilchen mit einem geeigneten Salz und Halten des pH-Werts innerhalb vorgegebener Grenzen;
- (e) Gewinnen der Feststoffe, Auswaschen der wasserlöslichen Spezies und Trocknen; und

(f) gegebenenfalls Zusetzen eines Mikronisier-/Dispersions-Hilfsstoffes zu den getrockneten Teilchen vor dem Mikronisieren mit supererhitztem Dampf oder Luft.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft einen polymeren Gegenstand und Verfahren zu dessen Herstellung. Produkte, die die teilchenförmige Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung enthalten, besitzen infolge der teilchenförmigen antimikrobiellen Zusammensetzungen, die in diese eingearbeitet sind, antimikrobielle Eigenschaften. Die teilchenförmigen antimikrobiellen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können in einer Vielzahl von Produkten eingesetzt werden, wie beispielsweise in Farben, Überzügen, Dichtmassen, Einpreßmaterialien, Mörtel, Zementen und Mauerwerkprodukten, sowie in polymeren Gegenständen, einschließlich, jedoch nicht darauf beschränkt, in Folien, Membranen, Fasern oder Monofilamenten, einschließlich, ohne darauf beschränkt zu sein, in Monofilamenten für Bürsten. Bei zahlreichen Anwendungen können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden, um sämtliche oder einen Teil der Füllstoffe und/oder der Pigmente zu ersetzen, die normalerweise in dem Produkt eingesetzt werden. Wenn beispielsweise  $\text{TiO}_2$  als Kernmaterial ausgewählt wird, wird das erhaltene Pulver nach dem Einbau in eine Faser die Faser mattieren und ihr auch antimikrobielle Aktivität verleihen. Die teilchenförmigen antimikrobiellen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind besonders nützlich, wenn sie in ein Polymerträgermatrixcomposit eingearbeitet werden. Die physikalischen Eigenschaften solcher Composite sind ähnlich denjenigen der Polymeren selbst. Zahlreiche unterschiedliche Polymeren können im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden.

Ein noch weiterer Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bekämpfung von Mikroorganismen und verschiedene Anwendungen, die auf dem Einsatz der zuvor erwähnten antimikrobiellen Materialien beruhen.

# DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

## Antimikrobielle Zusammensetzung und Herstellung

Die Erfindung betrifft neue teilchenförmige antimikrobielle Pulverzusammensetzungen, die anorganische Teilchen mit einer ersten Beschichtung aus einem Metall oder Metallverbindungen und einer zweiten Beschichtungsschicht aus Siliciumdioxid, Silikaten, Borsilikaten, Aluminosilikaten, Aluminiumoxid oder Mischungen von diesen umfassen.

Die anorganischen Teilchen, d.h. das Kernmaterial, können aus irgendeinem der folgenden Materialien bestehen, den Oxiden von Titan, Aluminium, Zink, Kupfer; den Sulfaten von Calcium, Strontium, Barium; Zinksulfid; Kupfersulfid; Zeolithen; Glimmer; Talk; Kaolin; Mullit oder Siliciumdioxid. Blei- oder Quecksilberverbindungen werden als äquivalentes Kernmaterial betrachtet, können jedoch wegen Toxizitätsgehalten unerwünscht sein. Titandioxid und Bariumsulfat bilden das bevorzugte Kernmaterial, wobei Titandioxid am meisten bevorzugt wird. Jede Kristallform, Anatas-Titandioxid oder Rutil-Titandioxid, ist für den Einsatz im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet. Der durchschnittliche Durchmesser des Kernmaterials liegt zwischen 0,01 und 100 Mikron, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 5 Mikron. Im allgemeinen sind Kernmaterialien im Submikrongrößenbereich bevorzugt, da die resultierende antimikrobielle Zusammensetzung einheitlicher in einer Polymermatrix verteilt werden kann.

Die erste Beschichtung, die die antimikrobiellen Eigenschaften verleiht, kann metallisches Silber oder Kupfer oder Verbindungen von Silber, Kupfer und Zink sein, welche eine extrem geringe Löslichkeit in wäßrigen Medien aufweisen. Die antimikrobielle Komponente kann auch eine Legierung von Silber mit Kupfer oder Zink sein. Die antimikrobielle Komponente sollte Silber-, Kupfer- oder Zinkionen in einer wirksamen Menge für eine antimikrobielle Aktivität freisetzen, beispielsweise ein Minimum von 2 log Reduktion innerhalb von 24 Stunden in einem Schüttelkolbentest über einen längeren Zeitraum, wie beispielsweise über Monate oder vorzugsweise Jahre, hinweg. Komponenten, die diese Kriterien erfüllen, sind



Silber, Silberoxid, Silberhalogenide, Kupfer, Kupfer(I)-oxid, Kupfer(II)-oxid, Kupfersulfid, Zinkoxid, Zinksulfid, Zinksilikat und Mischungen von diesen. Mischungen von Silber mit Zinksilikat und von Silber mit Kupfer(II)-oxid werden bevorzugt.

- 5 Die Menge an antimikrobieller Komponente auf dem Kernteilchen liegt im Bereich von 0,05 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das teilchenförmige Kernmaterial. Ein überraschendes Merkmal der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß diese Pulver bei Beladungen an Metall, die wesentlich geringer sind als diejenigen, die durch die Materialien des Standes der Technik erreicht wurden, Aktivität verleihen. Dies wird trotz der Verwendung von Schutzüberzügen zur Einkapselung der antimikrobiellen Komponenten erreicht. Bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung können die Kernteilchen gegebenenfalls auch mit Aluminiumoxid in einer Menge von etwa 1 bis 4 % vorbeschichtet werden, um nach der Abscheidung der antimikrobiellen Komponenten gute antimikrobielle Eigenschaften sicherzustellen.

- Die sekundäre Schutzschicht wird ausgewählt aus Siliciumdioxid, Silikaten, Borsilikaten, Aluminosilikaten, Aluminiumoxid, Aluminiumphosphat oder Mischungen von diesen. Die sekundäre Beschichtung wirkt als Barriere zwischen dem antimikrobiellen Teilchen und einer Polymermatrix, in welche dieses eingearbeitet ist, und hält die Wechselwirkung mit dem Polymeren auf einem Minimum. Von dieser sekundären Beschichtung wird auch angenommen, daß sie die Geschwindigkeit beeinflusst, mit welcher die antimikrobielle Komponente aus einem dispergierten Teilchen in die Polymermatrix diffundiert.

- Die sekundäre Schutzbeschichtungsschicht entspricht 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Kernmaterial, und vorzugsweise beispielsweise 1 bis 5 Gew.-% Siliciumdioxid oder beispielsweise 1 bis 6 Gew.-% Aluminiumoxid in der beschichteten Teilchenzusammensetzung. Fachleute werden erkennen, daß im Falle der Verwendung von feinen Teilchen des Kernmaterials bei der Durchführung der Erfindung der Anwender eine vollständige Oberflächenbedeckung des zunächst beschichteten Kernmaterials sicherstellt. Die Schutzschicht aus Siliciumdioxid oder Alu-

11.12.98

9

miniumoxid kann sehr dicht sein, obgleich sie ausreichend porös sein muß, damit die Diffusion der antimikrobiellen Metallionen durch die Beschichtung mit einer kleinen Geschwindigkeit gestattet wird, während sie als Barriere wirkt, die die Wechselwirkung zwischen der antimikrobiellen Komponente und der polymeren Matrix, in welcher sie verteilt ist, zu begrenzen. Siliciumdioxid ist wegen der relativen Leichtigkeit, mit welcher dichte, einheitliche Überzüge erhalten werden können, ein bevorzugtes Beschichtungsmaterial. Siliciumdioxidbeschichtete Teilchen können einen niedrigen isoelektrischen Punkt aufweisen, und sie neigen dazu, in organischen Materialien schwierig dispergiert zu werden. Der isoelektrische Punkt repräsentiert den pH-Wert, bei welchem eine Teilchenoberfläche keine elektrische Ladung trägt. Die Kontrolle des isoelektrischen Punktes auf einen Wert zwischen 5,5 und 9,5 drückt sich günstig hinsichtlich der Erleichterung der Dispersion und/oder Flocculation der teilchenförmigen Zusammensetzungen während der Verarbeitung in der Fabrik und ihren Endanwendungen aus. Bei Teilchen, die mit Siliciumdioxid oder verwandten Materialien mit einem niedrigen isoelektrischen Punkt beschichtet sind, kann deshalb eine tertiäre Beschichtung mit wasserhaltigem Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid oder anderem Metalloxid zugesetzt werden, um den isoelektrischen Punkt zu erhöhen. Wasserhaltige Oxide von Al, Mg, Zr und den Seltenen Erden können beispielsweise den isoelektrischen Punkt in den Bereich von 5,5 bis 9,5 bringen. Wasserhaltiges Aluminiumoxid, typischerweise in Form einer Mischung aus Boehmit ( $\text{AlOOH}$ ) und amorphem Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), ist ein bevorzugtes Material für die tertiäre Beschichtung. Mit Aluminiumoxidbeschichtungen können isoelektrische Punkte in einem bevorzugten Bereich von 5,5 bis 8,8 leicht erhalten werden. Für höhere isoelektrische Punkte wird Magnesiumoxid bevorzugt. Dispersionshilfen können entweder in die antimikrobielle Pulverzusammensetzung oder während des Verfahrens der Einarbeitung dieser in Polymere eingebaut werden, um die Dispersion bei Endanwendungen zu erleichtern.

Bei einer alternativen Ausführungsform der Erfindung kann Aluminiumoxid als sekundäre Schutzbeschichtung ausgewählt werden und eine tertiäre Beschichtung mag zur Einstellung des isoelektrischen Punktes nicht erforderlich sein. Wenn Aluminiumoxid als Schutzbeschichtung verwendet wird, wird der isoelektrische Punkt des resultierenden Pulvers typischerweise in dem bevorzugten Bereich liegen.

Das Verfahren zur Herstellung der antimikrobiellen Zusammensetzungen der Erfindung umfaßt die Stufen, bei denen zunächst eine gerührte wäßrige Suspension des Kernmaterials gebildet wird, in welcher die Konzentration an Feststoffen zwischen 10 bis etwa 50 Gew.-% liegt. Das bei dem Verfahren eingesetzte Kernmaterial besteht aus feinen Teilchen einer anorganischen Zusammensetzung, die aus der Gruppe, bestehend aus den Oxiden von Ti, Al, Zn und Cu, den Sulfaten von Ca, Sr und Ba, Zeolith, Glimmer, Talk, Kaolin oder Siliciumdioxid, ausgewählt ist. Diese Zusammensetzungen sind in Wasser oder in wäßrigen Umgebungen im wesentlichen unlöslich. Titandioxid und Bariumsulfat sind die bevorzugten Kernmaterialien für den Einsatz bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, wobei Titandioxid am meisten bevorzugt wird. Jede Kristallform, Anatas or Rutil, kann verwendet werden. Die durchschnittliche Teilchengröße des Kernmaterials kann sich in Abhängigkeit von der Gestalt des Teilchens über einen weiten Bereich von 0,01 bis 100 Mikron hinweg erstrecken, obgleich der Bereich in den meisten Fällen 0,1 bis 5 Mikron ist. Die Teilchen können eine breite Vielfalt von Gestalten aufweisen, beispielsweise equiaxial, nadelförmig oder plättchenförmig. Equiaxial geformte Teilchen kleinerer Größe werden bevorzugt, da sie eine einheitlichere Verteilung antimikrobieller Wirksamkeit ergeben, wenn sie in eine Polymermatrix eingebaut werden. Im allgemeinen werden die feinzerteilten Kernmaterialteilchen eine spezifische Oberfläche im Bereich von 0,1 bis 100 m<sup>2</sup>/g aufweisen. Beste Resultate werden erzielt, wenn die Kernmaterialteilchen eine spezifische Oberfläche von 1 bis 20 m<sup>2</sup>/g aufweist.

Als nächstes werden die antimikrobiellen Komponenten durch Ausfällungsreaktionen gebildet, die in der gerührten

wäßrigen Suspension des Kernmaterials durchgeführt werden, so daß die Kernteilchen mit der ausgefällten antimikrobiellen Zusammensetzung überzogen werden. Die antimikrobielle Komponente wird ausgewählt aus einer Gruppe, die Ag, Ag<sub>2</sub>O, AgCl, AgBr, AgI, Cu, CuO, Cu<sub>2</sub>O; CuS; ZnO; ZnS; ZnSiO<sub>3</sub>, und ihre Kombinationen, wie z.B. Ag/CuO, Ag/ZnSiO<sub>3</sub>, und Legierungen von Silber mit Kupfer oder Zink umfaßt. Die Konzentrationen und Mengen der Reaktanten, die zur Aufbringung der antimikrobiellen Komponenten auf die Kernteilchen eingesetzt werden, sind derart, daß erstere Mengen zwischen 0,05 und 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Trägerkernteilchen liegen. Der antimikrobielle Metallbestandteil wird der Suspension in Form eines wasserlöslichen Salzes, beispielsweise als Nitrat oder Acetat, zusammen mit einem geeigneten wasserlöslichen Reagens zugesetzt, um die gewünschte antimikrobielle Verbindung auszufällen. Beispielsweise ist Ag<sub>2</sub>O ein wirksames antimikrobielles Mittel, und es kann durch Zusatz von AgNO<sub>3</sub> zu einer gerührten wäßrigen Suspension der Kernteilchen ausgefällt werden, während der pH-Wert im Bereich von 5 bis 9 gehalten wird.

Für diesen Zweck verwendete Reagentien sind Hydroxide von Ammoniak, Alkalimetallen oder Alkalimetallsilikaten. Wenn metallisches Silber oder Kupfer auf dem Kernmaterial abgeschieden werden soll, können zur Reduktion des Kations zum Metall wasserlösliche Reduktionsmittel eingesetzt werden, wie beispielsweise Formaldehyd, Hydrazin oder Natriumnitrat. Wenn die antimikrobielle Komponente mehr als eine Spezies, wie beispielsweise Ag und ZnSiO<sub>3</sub>, umfaßt, können einzelne Spezies nacheinander oder gleichzeitig ausgefällt werden, in Abhängigkeit von der Verträglichkeit der verwendeten Reagentien, um die unterschiedlichen Spezies auszufällen. Die Wahl der Reagentien, der Reihenfolge der Ausfällung und der Verfahrensbedingungen kann vom Fachmann getroffen werden.

Die nächste Stufe in dem Verfahren besteht in der Aufbringung einer sekundären Schutzschicht, beispielsweise Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid, auf die antimikrobiellen Teilchen in der wäßrigen Suspension.

Im Falle einer Siliciumdioxidbeschichtung wird aktives Siliciumdioxid zu der gerührten wäßrigen Suspension hinzugefügt, die auf eine Temperatur zwischen 60° und 90°C erhitzt worden ist, während der pH-Wert der Suspension in dem Bereich von 6 bis 11 gehalten wird. Das Verfahren ist detailliert in dem US-Patent 2 885 366 beschrieben, welches am 5. Mai 1959 an Iler erteilt wurde, und dessen Offenbarungen hier durch Bezugnahme mitumfaßt sind. Aktives Siliciumdioxid, eine niedermolekulare Form von Siliciumdioxid, wie beispielsweise Kieselsäure oder Polykieselsäure, kann der Suspension zugesetzt oder in situ durch die kontinuierliche Umsetzung einer Säure mit einem Alkalisilikat erzeugt werden. Kaliumsilikat wird im allgemeinen bevorzugt, da das Kaliumion eine geringe Tendenz zeigt, aktives Siliciumdioxid zu koagulieren. Das Massegebrauchsgut ist auch stabiler, welches vom Standpunkt der Versendung und Lagerung von Vorteil ist. Der Siliciumdioxidgehalt der beschichteten Zusammensetzung liegt zwischen 0,5 und 20 Gew.-%, und am häufigsten liegt er zwischen 1 und 5 Gew.-%.

Während der Abscheidung des Siliciumdioxids ist es wünschenswert, im wesentlichen gleichförmige Bedingungen in der Reaktionszone aufrechtzuerhalten, um eine Ausfällung von freiem Siliciumdioxidgel zu verhindern. Dies wird am besten dadurch erreicht, daß man gut rührt und die Reaktionsteilnehmer in einer Weise einführt, die eine lokale Überkonzentration vermeidet. Man läßt den pH-Wert allmählich auf etwa 6 abfallen, wenn das Verfahren vervollständigt ist, und die Aufschlammung wird dann nachbehandelt, um die Vervollständigung der Abscheidung des Siliciumdioxids auf der Oberfläche der antimikrobiellen Teilchen zu gestatten. Die Nachbehandlungsstufe besteht im Halten der Aufschlammung bei Temperaturen zwischen 60° und 90°C, vorzugsweise zwischen 75° und 90°C, für einen Zeitraum von etwa einer halben Stunde bis 2 Stunden, vorzugsweise etwa 1 Stunde, während der pH-Wert der gerührten Aufschlammung zwischen 6 und 7,5 gehalten wird.

Alternativ dazu können die antimikrobiellen Teilchen mit Aluminiumoxid beschichtet sein. Dies wird durch die Zugabe einer Alkalialuminatlösung oder irgendeines anderen löslichen

Aluminiumsalzes, beispielsweise Aluminatnitrat, zu der gerührten wäßrigen Suspension der antimikrobiellen Teilchen, welche auf eine Temperatur zwischen 60° und 90°C erhitzt worden ist, erreicht, während der pH-Wert im Bereich von 6 bis 11 durch die gleichzeitige Zugabe von Säure oder Base, je nach Bedarf, gehalten wird. Natriumaluminat wird bevorzugt, da es im Handel als Lösung erhältlich ist, wie beispielsweise die Vining'sche Lösung. Es ist auch wünschenswert, die Dichte der amorphen Aluminiumoxidphase in der Beschichtung durch Zugabe von mehrwertigen Anionen, welche ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Sulfat, Phosphat und Citrat, zu erhöhen. Wie im Falle der Siliciumdioxidbeschichtung ist eine kleine restliche Porosität notwendig, damit die antimikrobielle Spezies durch die Schutzschicht hindurchdiffundieren kann. Der Aluminiumoxidgehalt der beschichteten Zusammensetzung liegt zwischen 0,5 und 20 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 1 und 6 Gew.-%. Die Konzentration des mehrwertigen Anions in der Suspension beträgt etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf das zur Beschichtung der Teilchen verwendete Aluminiumoxid.

Das Produkt wird dann in Form eines trockenen Pulvers, welches aus Teilchen besteht, die mit Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid/Aluminiumoxid beschichtet sind, durch Filtration oder Zentrifugation in Kombination mit Waschen mit Wasser zur Entfernung löslicher Salze gewonnen. Ein Filter vom Vakuumrotationstyp ist besonders geeignet, da das Waschen ohne Entfernung des Produktes vom Filter durchgeführt werden kann.

Das Waschen wird fortgesetzt bis das Filtrat von löslichen Ionen ziemlich frei ist. Der gewaschene Kuchen wird dann in einem Luftofen oder in einem Vakuumofen getrocknet. Ein bevorzugtes kommerzielles Verfahren zur Trocknung des Produktes ist das Sprühtrocknen. Das Produkt kann entweder mit erhitzter Luft oder überhitztem Dampf vorzugsweise bei Temperaturen unterhalb 350°C durch eine Micronizer-Mühle geführt werden.

Fachleute werden erkennen, daß der Mikronisier/Dispersionshilfsstoff auch vor dem Trocknen der gewonnenen und gewaschenen Feststoffe zugesetzt werden könnte.

Bei der Durchführung der Erfindung und der Steigerung  
5 der Dispersibilität ist die Kontrolle des isoelektrischen Punktes auf einen Wert zwischen 5,5 und 9,5 von Vorteil. Der isoelektrische Punkt der Teilchen kann durch Verwendung von Aluminiumoxid als die sekundäre oder tertiäre Beschichtung auf einen Bereich innerhalb 5,5 bis 8,8 eingestellt werden. Es  
10 kann jedoch aus anderen Gründen bevorzugt werden, Siliciumdioxid oder ein anderes Material mit niedrigem isoelektrischem Punkt für die Schutzschicht zu verwenden. In welchem Fall eine tertiäre Beschichtung erwünscht ist, um den isoelektrischen Punkt in einem Bereich von 5,5 bis 9,5 einzustellen. Der  
15 höhere isoelektrische Punkt verbessert die Dispersibilität der antimikrobiellen Zusammensetzungen in allen Systemen, beispielsweise in Wassersystemen.

Der isoelektrische Punkt repräsentiert den pH-Wert, bei dem die Oberfläche der Teilchen eine elektrische Ladung  
20 von Null trägt. Der isoelektrische Punkt wird durch Messen der elektrophoretischen Beweglichkeit der Teilchen in einer verdünnten Suspension gemessen. Zu diesem Zweck wird ein automatisches elektrokinetisches Analysegerät, wie beispielsweise das Pen Ken-System 3000, welches von Pen Ken, Inc.,  
25 Bedford Hills, N.Y., hergestellt wird, verwendet. Die Messungen erfolgen bei unterschiedlichen pH-Wertniveaus, und der isoelektrische Punkt, d.h. der pH-Wert, bei welchem das Zeta-Potential Null ist, kann durch graphisches Ausdrucken der Ergebnisse bestimmt werden.

30 Eine wahlweise tertiäre Außenschicht aus wasserhaltigem Metalloxid wird in einem letzten Beschichtungsverfahren aufgetragen. Eine Salzlösung, die das gewünschte Metall enthält, wird zu der gerührten wäßrigen Suspension bei einer Temperatur zwischen 60° und 90°C hinzugefügt, während der pH-  
35 Wert der Suspension mit entweder Säure oder Base innerhalb eines Bereiches von 6 bis 11, vorzugsweise 7,0 bis 9,0, kontrolliert wird. Zur erfindungsgemäßen Verwendung in Betracht

kommende Metalle sind diejenigen, deren wasserhaltige Oxide hohe isoelektrische Punkte aufweisen, d.h. im Bereich von 5,5 bis 9,5.

Das wasserhaltige Metalloxid wird ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Zirkoniumoxid und den Seltenen Erdmetalloxiden, wobei Aluminiumoxid, insbesondere AlOOH-Boehmit und amorphes Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , und Magnesiumoxid aus Gründen der leichten Aufbringung, Verfügbarkeit und Wirtschaftlichkeit die am meisten bevorzugten sind. Natriumaluminat ist eine bevorzugte Aluminiumquelle, und Magnesiumchlorid ist eine bevorzugte Magnesiumquelle. Die Verwendung von Aluminiumoxid erlaubt Einstellungen des isoelektrischen Punktes bis etwa 8,8, während die Verwendung eines Magnesiumniederschlags Einstellungen bis etwa 9,5 gestattet. Wenn Natriumaluminat verwendet wird, wird der pH-Wert der Suspension vorzugsweise in dem Bereich von 8 bis 8,5 gehalten. Wenn Magnesiumchlorid verwendet wird, wird der pH-Wert vorzugsweise bei etwa 9 gehalten. Andere wasserlösliche Salze können erfindungsgemäß eingesetzt werden, wie beispielsweise Chloride, Nitrate und Acetate. Wenn ein Säuresalz als Metallquelle verwendet wird, kann starkes Alkali, wie beispielsweise Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, zu der wässrigen Suspension hinzugefügt werden, um den pH-Wert innerhalb des gewünschten Bereiches zu halten. Wenn ein basisches Salz als Metallquelle verwendet wird, kann eine starke Säure, wie beispielsweise Chlorwasserstoffsäure, zu der wässrigen Suspension hinzugefügt werden, um den pH-Wert innerhalb des gewünschten Bereiches zu halten. Das Beschichten kann bei Raumtemperatur erfolgen, wobei die besten Resultate jedoch erhalten werden, wenn die Temperatur der Suspension in dem Bereich von 60° bis 90°C gehalten wird.

Das Produkt wird in Form eines trockenen Pulvers, welches das Kernmaterial mit dem antimikrobiellen Mittel und die Beschichtung aus wasserhaltigem Metalloxid/Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid umfaßt, unter Anwendung der weiter oben beschriebenen Verfahren gewonnen. Sowohl vom Standpunkt der Verbesserung der Eincompoundierungsgeschwin-



digkeit der antimikrobiellen Zusammensetzungen gemäß der Erfindung in Polymersysteme als auch vom Standpunkt der Bildung einheitlicherer Dispersionen hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, den Pulvern Dispersionshilfen zuzusetzen. Der durch die Dispersionshilfe erzielte Vorteil ist bei denjenigen Pulvern größer, bei denen die Teilchen keine Beschichtung aus wasserhaltigem Metalloxid erhalten haben. Dispersionshilfen, die gemäß diesem Aspekt der Erfindung in wirksamer Weise eingesetzt werden können, sind organische Ester, Polyole und Polyesteroligomere. Dioctylazelat ist eine bevorzugte Dispersionshilfe für die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Zusammensetzungen. Die dem antimikrobiellen Pulver zugesetzte Menge an Dispersionshilfe liegt zwischen 0,2 und 3 Gew.-%, wobei in den meisten Fällen 0,5 bis 1 % ausreichend sind. Die Dispersionshilfe wird normalerweise innig mit dem antimikrobiellen Pulver vor der Mikronisierungsstufe in einer Standardvorrichtung, wie beispielsweise einem "v"-Mischer oder einem Bandmischer, gemischt.

20           Antimikrobielle Polymerteilchen der Erfindung und  
              Verfahren zur Herstellung dieser

Ein weiterer Aspekt dieser Erfindung betrifft Polymerteilchen mit antibakteriellen Eigenschaften, indem teilchenförmige antimikrobielle Zusammensetzungen in die Polymermatrix eingearbeitet sind. Die erfindungsgemäßen teilchenförmigen antimikrobiellen Zusammensetzungen können in einer Vielfalt von Produkten eingesetzt werden, wie beispielsweise in Farben, Beschichtungen, Dichtungsmassen, Verpreßmassen, Mörtel, Zement und Mauerwerkprodukten sowie in geformten polymeren Gegenständen, einschließlich, jedoch ohne darauf beschränkt zu sein, in Folien, Membranen, Fasern, Monofilamenten, einschließlich, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, in Monofilamenten für Bürsten. Die antimikrobiellen Pulver, die anhand der oben erwähnten Verfahren hergestellt werden, können als Füllstoffe oder in Form von Oberflächenbehandlungen für Kunststoffe, Fasern, Kautschuke und andere hochmolekulare natürliche und synthetische Materialien eingebaut werden. Sie sind sehr wirk-

sam als Breitband-Bakterizide, -Fungizide und -Desinfektionsmittel, und sie verfügen wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser über eine ausgezeichnete Haltbarkeit.

Die organischen Polymeren, aus denen die Gegenstände  
5 hergestellt werden, umfassen synthetische, natürliche und halbsynthetische organische Polymere. Beispiele solcher Polymerer, die bei der Durchführung dieser Erfindung eingesetzt werden können, umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, aliphatische und aromatische Polyester, einschließlich Polyethyl-  
10 lenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyethylenisophthalat, Polyhexamethylenterephthalat, Polymilchsäure, Polyglykolsäure, sowie flüssige kristalline Polymere für Hochleistungsharze und -fasern; Polyesterblockcopolymere; aliphatische und aromatische Polyamide, einschließlich Nylon 6, Nylonn 66,  
15 Nylon 610, Nylon 11, Nylon 12, Nylon 1212, Poly-p-phenylen-terephthalamid, Poly-m-phenylenisophthalamid; copolymerisierte Polyamide; Polyolefine, einschließlich Polyethylen, Polypropylen und Copolymere von diesen; Vinylpolymere, einschließlich Polystyrol, Polyacrylnitril, Polyvinylalkohol, Polyvinyl-  
20 acetat, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, ABS-Harze und Acrylharze; Copolymere von Ethylen und Vinylacetat; Fluorkohlenstoffpolymere, einschließlich Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid und Polyvinylfluorid; Polyurethane; segmentierte Polyurethanelastomere, Spandex- oder Elastanelastomere.  
25 Polyether, einschließlich Polyacetale; Polyketone, Polyetheretherketon (PEEK), Polyetherketonketon (PEKK); Polyether- und Polyesterblockpolymere; Polysulfide; Polysulfone; Polysiloxane, wie beispielsweise Polydimethylsiloxan; Polycarbonate; wärmehärtende synthetische Polymere, wie beispielsweise  
30 Phenol/Formaldehyd-Copolymeres, Polyurethan, Polyesterurethan, Polyetherurethan, Polyetherurethanharnstoff, Polyesterurethanharnstoff; natürliche Polymere, wie beispielsweise Zellulosen, Baumwolle und Wolle; und regenerierte oder halbsynthetische Polymere, wie beispielsweise Rayon, Kupferammoniumkunstseide,  
35 Acetatseide, Triacetatseide, rekonstituierte Seide und Polysaccharide. Diese Gruppe umfaßt geeignete Copolymere, Terpolymere und Mischungen von vielen der aufgelisteten Spezies.

Spandex ist hier definiert als Faser oder Filament, welche aus einem langkettigen synthetischen Polymeren bestehen, welches wenigstens 85 Gew.-% eines segmentierten Polyurethans umfaßt.

Die Polymergegenstände der vorliegenden Erfindung können beispielsweise in Form von Folien, Fasern, Pulvern, Granulat oder daraus hergestellten Gegenständen bestehen, wie beispielsweise Behältern, Röhren und Monofilamenten für Bürsten. Wenn ein hoher Grad antimikrobieller Wirksamkeit erwünscht ist, besitzt der geformte Gegenstand vorzugsweise eine große  
10 Oberfläche.

Ein erfindungsgemäßer Polymergegenstand mit antimikrobiellen Eigenschaften besteht aus mindestens einer der oben genannten teilchenförmigen antimikrobiellen Zusammensetzungen und wenigstens einem organischen Polymeren. Die antimikrobielle  
15 Zusammensetzung macht 0,1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% des Polymergegenstandes aus, und in höchst bevorzugter Weise 0,3 bis 2 Gew.-% des Polymergegenstandes.

Wenn die antimikrobielle Zusammensetzung in einer Menge von weniger als etwa 0,1 Gew.-% eingebaut wird, besitzt  
20 der Polymergegenstand für jegliche brauchbare Anwendungen eine ungenügende antimikrobielle Aktivität. Die Fachleute werden jedoch erkennen, daß weniger als etwa 0,1 Gew.-% annehmbar sein kann, wenn extrem feine Teilchen in die Polymermatrix eingebaut werden. Oberhalb etwa 60 Gew.-% gibt es keinen wesentlichen Anstieg der antimikrobiellen Aktivität des Polymer-  
25 gegenstandes, und die physikalischen Eigenschaften des Polymergegenstandes beginnen etwas Beeinträchtigung zu zeigen. Dies begrenzt die Brauchbarkeit des Gegenstandes. Darüber hinaus ist die Einarbeitung hoher Gehalte der antimikrobiellen  
30 Zusammensetzung von einem ökonomischen Standpunkt aus unerwünscht und auch wegen unerwünschter Auswirkungen auf die Eigenschaften des Composites. Ein bevorzugter oberer Gehalt für die antimikrobielle Komponente liegt bei etwa 15 Gew.-%, unterhalb welchem Gehalt es eine optimale Kombination aus  
35 antimikrobieller Wirksamkeit, Eigenschaften des Polymergegenstandes und Kosteneffizienz gibt.

Wenn ein erfindungsgemäßer Polymergegenstand eine relativ große Dicke aufweist, wie beispielsweise Behälter, Röhren, Granulate oder grobe Fasern, kann die Teilchengröße des antimikrobiellen Pulvers im Bereich von einigen Mikron bis  
5 einigen 10 Mikron oder sogar bis zu 100 Mikron. Wenn Fasern oder Folien als erfindungsgemäßer Gegenstand geformt werden, wird eine kleinere Teilchengröße bevorzugt, beispielsweise wird bei Fasern, die für die Verwendung in Bekleidungsstücken  
gedacht sind, gewöhnlich eine Teilchengröße von 5 Mikron bis  
10 herab zu einem Hundertstel eines Mikron (10 Nanometer) eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Polymergegenstände können ander Additive sowie antimikrobielle Zusammensetzungen enthalten. Sie können beispielsweise Polymerisationskatalysatoren, Stabi-  
15 lisatoren, Mattierungsmittel, optische Aufheller, organische oder anorganische Pigmente, anorganische Füllstoffe, Plastifizierungsmittel, usw. enthalten. Es ist auch möglich, daß die antimikrobiellen Teilchen selbst eine zweifache Rolle erfüllen und die Vorteile von einigen der zuvor erwähnten Additiven er-  
20 geben können.

Bei vielen Anwendungen können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen dazu verwendet werden, einen Teil oder die Gesamtheit der Füllstoffe und/oder Pigmente, die normalerweise in dem Produkt verwendet werden, zu ersetzen. Die vorliegende  
25 Erfindung betrifft auch bifunktionelle Pulver, die dazu verwendet werden können, polymere Fasern zu mattieren sowie auch antimikrobielle Eigenschaften zur Verfügung zu stellen. Wenn beispielsweise  $\text{TiO}_2$  als Kernteilchen ausgewählt wird, wird das erhaltene Pulver bei Einarbeitung in eine Faser die Faser mat-  
tieren sowie ihr auch antimikrobielle Aktivität verleihen. Die  
30 erfindungsgemäßen antimikrobiellen teilchenförmigen Zusammensetzungen sind besonders geeignet für den Einbau in eine Polymermatrix. Die physikalischen Eigenschaften solcher Composite sind ähnlich denjenigen der Polymeren selbst. Im Rahmen  
35 der vorliegenden Erfindung können viele unterschiedliche Polymerzusammensetzungen verwendet werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymergegenstände können herkömmliche Verfahren zur Einarbeitung von Pulvern in Polymerzusammensetzungen angewandt werden. Die antimikrobiellen Pulver können zu einem Monomeren oder zu einem Zwischenprodukt vor der Polymerisation zugesetzt werden. Im allgemeinen werden sie jedoch mit einem fertigen Polymeren gemischt oder compoundiert, bevor dieses zu einem brauchbaren Gegenstand geformt wird. Die Vorbeschichtung antimikrobieller Teilchen mit Polymerem erleichtert die Einarbeitung der Teilchen in die Polymermasse erheblich. Dies kann beispielsweise durch Aufschlämmen des antimikrobiellen Pulvers mit einer Lösung des Polymeren und anschließender Entfernung des Lösungsmittels durch Trocknen erfolgen. Etwa 1 bis 5 Gew.-% Polymeres, bezogen auf das beschichtete Pulver, sind für diesen Zweck geeignet.

Die Polymergegenstände werden aus den antimikrobiellen Polymerzusammensetzungen und Mischungen von diesen unter Anwendung bekannter Verfahren hergestellt. Diese umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, beispielsweise das Beschichten, das Formpressen, das Extrudieren, das Spinnen und das Schmelzblasen. Wenn gewünscht wird, daß die antimikrobielle Komponente vorwiegend an der Oberfläche des Gegenstandes vorliegt, kann dies durch Erhitzen des fertigen Gegenstandes auf eine Temperatur, bei welcher die Oberfläche haftend oder klebrig wird, und durch Eintauchen oder Hindurchziehen desselben durch ein frei fließendes Bett antimikrobieller Teilchen oder durch Aufsprühen der genannten Teilchen auf die erhitzte Oberfläche erfolgen. Alternativ dazu kann eine klebrige Oberfläche dadurch erzeugt werden, daß man den Gegenstand in ein geeignetes Lösungsmittel taucht. Beim Kühlen des Gegenstandes wird die Oberfläche mit den eingebetteten antimikrobiellen Teilchen fest. Dispersionshilfen können bei dem Verfahren zur Bildung der Polymerträgermatrizen oder -teilchen eingebaut werden.

### 35 Verfahren zur Bekämpfung von Mikroorganismen

Die vorliegende Erfindung stellt auch Verfahren zur Bekämpfung von Mikroorganismen unter Verwendung der erfin-

Mit dem Ausdruck "Bakterien" sind Eubakterien und Archaeobakterien gemeint. Eubakterien umfassen Firmicutes, Gracilicutes und Thermicutes. Gracilicutes sind unter anderem gram-negative, fakultativ anaerobe Stäbchenbakterien. Gram-negative, fakultativ anaerobe Stäbchenbakterien umfassen Enterobacteriaceae. Enterobacteriaceae umfassen Klebsiella und Escherichia. Klebsiella umfaßt Klebsiella pneumoniae, und Escherichia umfaßt Escherichia coli. Firmicutes umfassen die Gruppe der gram-positiven Kokken und die Gruppe endosporenbildender Stäbchenbakterien und Kokken. Gram-positive Kokken umfassen Micrococcaceae. Micrococcaceae umfassen Staphylococcus, und Staphylococcus umfaßt Staphylococcus aureus. Endosporenbildende Stäbchenbakterien und Kokken umfassen Bacillaceae. Bacillaceae umfaßt Bacillus, welches Bacillus circulans umfaßt. Alle Angaben, die hier zu Bakterien gemacht werden, stehen in Übereinstimmung mit Bergey's Manual of Systematic Bacteriology, Williams & Wilkins, 1. Auflage, Band 1-4 (1984).

Der Ausdruck "Myceteae" umfaßt Amastigomycota.  
Amastigomycota umfassen Deuteromycotina, welche Deuteromyceten

umfassen. Deuteromyceten umfassen Aspergillis und Candida.  
Aspergillis umfaßt Aspergillis niger, und Candida umfaßt  
Candida albicans.

Der Ausdruck "Virus" umfaßt Bacteriophagen. Bacte-  
5 riophagen umfassen T-Bacteriophagen, die geradzahlige T-Bac-  
teriophagen umfassen, wie z.B. den Bacteriophagen T4.

### Anwendungen

Beispiele für geeignete Anwendungen, die die anti-  
10 mikrobiellen Gegenstände und Materialien der vorliegenden Er-  
findung umfassen, sind u.a. medizinische Anwendungen, wie bei-  
spielsweise schmelzgeblasene antimikrobielle Fasern für steri-  
le Filter von zahnärztlichen Vorrichtungen, Lebensmittelver-  
packungen, Bodenbeläge, wie beispielsweise Teppichrücken, Tex-  
15 tilanwendungen, wie beispielsweise Sportbekleidung, Intim-  
wäsche, Schuhhausfütterungen, Socken, Unterwäsche und derglei-  
chen, sowie Überzüge. Spezieller umfassen Beispiele medizini-  
scher Vorrichtungen Wundverschlußvorrichtungen, wie beispiels-  
weise jene Wundnähte, die im allgemeinen in "Gore-Tex" Suture  
20 Bulletins, W.L. Gore & Assoc., Inc. (1986) beschrieben sind.  
Beispiele für Vorrichtungen zur Reinigung oder Sterilisierung  
wäßriger Lösungen umfassen diejenigen, die im allgemeinen in  
Gelman Sciences Process Microfiltration Catalog, (April 1986),  
beschrieben sind. In ähnlicher Weise sind Beispiele für Vor-  
25 richtungen zum Reinigen und zur Sterilisation eines Gases die-  
jenigen, die allgemein in "Nonwovens in Filtration (1987)  
Worldwide", Filter Media Consulting, Inc., (April 1988) be-  
schrieben sind. Beispiele für Katheter umfassen diejenigen,  
die allgemein in "MEDSPEC 1989", Medical Device Register,  
30 Inc., (1989), beschrieben sind. Beispiele für geeignete Vor-  
richtungen zum Lagern, Transportieren oder Abgeben von steri-  
len Lösungen, Vorrichtungen zur Geruchsbekämpfung, Wundver-  
bände und Bekleidungsstücke, wie z.B. Kittel und Masken, sind  
allgemein in "Hospital Supply Index", Product Analysis, Band  
35 1A und 1D, IMS America Ltd., (Drittes Quartal 1986) beschrie-  
ben. Beispiele für medizinische Implantate sind im allgemeinen  
in "The Orthopedic Implants and Allied Products Markets

Outside the U.S.", Frost & Sullivan, Inc., (April 1985) beschrieben. Beispiele für Bodenbeläge, wie beispielsweise Teppichrücken, sind allgemein von Edwards in dem US-Patent 3 563 838, von Hendersen in dem US-Patent 3 821 062 und von Peterson in dem US-Patent 3 502 538 beschrieben. Beispiele für Lebensmittelverpackungen sind allgemein in Chemical Week, 13. März 1983, Seite 11, beschrieben. Beispiele für Überzüge sind allgemein in Biomedical Business International, 2. März 1988, Seiten 37-38 (Medical), Textil Praxis International, ausländische Ausgabe und englische Ergänzung, 1980, Band 35, Seiten XVI-XXIII (Consumer), und West Marine Products Catalog, (P.O. Box 1020 Watsonville, CA 95077) (Sommer 1989) Seiten 99 100 (Marine) beschrieben. Beispiele für Versuche, bei denen ein Konservierungsmittel, welches das antimikrobielle Material der vorliegenden Erfindung enthält, verwendet werden könnte, sind in "United States Pharmacopeia, Microbiological Tests (51)", Antimicrobial Preservative Effectiveness, Band XII, Seiten 1478-1479 (1990) beschrieben.

20        Herstellung von Polymerproben für die Untersuchungen

Für Polymere, die in einer Schmelze stabil sind, und deren Schmelzviskosität nicht zu hoch ist (beispielsweise Nylon 6,6), ist das Schmelzspinnen das bevorzugte Verfahren. Beim kontinuierlichen Betrieb würde das Einspritzen der antimikrobiellen Feststoffteilchen kurz vor dem Spinnen typisch sein. Eine besonders geeignete Laborvariante des Schmelzspinnens, genannt Druckschmelzspinnen, gestattet die Herstellung sehr kleiner Faserproben für die Bewertung. Bei diesem Verfahren wird das Polymere zu einem Pulver gemahlen (typischerweise bis es durch ein 100 Mesh-Sieb hindurchgeht) und mit dem trockenen Pulveradditiv in der gewünschten Konzentration gemischt (1 Gew.-% beispielsweise). Die Mischung wird bei >70°C im Vakuum über Nacht getrocknet und dann bei der geeigneten Formgebungstemperatur für den verwendeten Polymertyp zu einem zylindrischen Pfropfen formgepreßt. Der Pfropfen wird aus der Form entfernt und in eine Faserspinneinheit gelegt. Unter hydraulisch erzeugtem Kolbendruck wird der Polymerpfropfen ge-



schmolzen und durch eine Spinn Düse zu Filamenten extrudiert, die dann verstreckt und auf Sammelspulen für die antimikrobiellen Untersuchungen aufgewickelt werden können.

Wenn das Polymere in einem Lösungsmittel löslich ist, stellen das Trockenspinnen und das Naßspinnen alternative Verfahren dar, die in Betracht kommen. Bei jedem der Verfahren werden die antimikrobiellen Feststoffteilchen (in der gewünschten Konzentration) in der Polymerlösung vor dem Verspinnen dispergiert. Die Lösung wird durch eine Spinn Düse extrudiert und entweder durch Verdampfung des Lösungsmittels (Trockenspinnen) oder durch Koagulation des Polymeren durch ein Nichtlösungsmittel (Naßspinnen) in Form von Fasern gewonnen. Eine weitere Behandlung, wie sie im Stand der Technik praktiziert wird, wie beispielsweise Extraktion, Verstreckung, Trocknung oder Kristallisation, kann erforderlich sein.

Andere Faserbildungsverfahren, einschließlich, ohne darauf beschränkt zu sein, Flash-Spinnen, Dispersionsspinnen, Luftspaltspinnen und Zentrifugenspinnen können bei entsprechenden Polymersystemen geeignet sein.

Die in den Beispielen der vorliegenden Erfindung bewerteten polymeren Gegenstände wurde wie folgt hergestellt:

Nylon 66 - matt glänzendes Nylon 66-Pulver (HRV: 46) wurde mit den angegebenen Additiven vermischt und aus der Schmelze zu Fasern gesponnen.

Polyethylen - Polyethylen hoher Dichte (Schmelzindex: 0,85) wurde mit den angegebenen Additiven vermischt und aus einer Lösung in Difluorchlormethan flash-gesponnen, um eine plexifilamentäre Stoffbahn für die Untersuchung zu erzeugen.

Poly-m-phenylenisophthalamid - die angegebenen Additive wurden zu einer Lösung von Poly-m-phenylenisophthalamid (inhärente Viskosität: 1,5) in Dimethylacetamid/ $\text{CaCl}_2$  hinzuge-mischt. Diese Lösung wurde dann trockengesponnen und die erhaltenen Fasern gewaschen und vor der Untersuchung auf ihre physikalischen Eigenschaften auf das Vierfache verstreckt.

Polyethylenterephthalat - matt glänzendes Polyethylenterephthalatpulver (HRV: 21,4) wurde mit den angegebenen Additiven vermischt und aus der Schmelze zu Fasern gesponnen.

Segmentiertes Polyurethanharnstoffcopolymeres - die angegebenen Additive wurden zu Dimethylacetamidlösungen des segmentierten Polyurethanharnstoffcopolymeren, welches weiche Polyestersegmente oder andere weiche Segmente enthielt, hinzuge-  
5 gemischt. Diese Lösungen wurden entweder durch Lösungsmittelverdampfung zu Folien gegossen oder in ein wäßriges Koagulationsbad naßgesponnen, um für die Bewertung der antimikrobiellen Aktivität Fasern zu erzeugen.

Die Bewertung der antimikrobiellen Eigenschaften wurde  
10 in den Beispielen unter Anwendung der folgenden Testverfahren durchgeführt.

(1) Extraktionstestverfahren für antimikrobielle Pulver  
Polyethylenflaschen (60 ml) oder sterile Polystyrol-  
15 zentrifugenröhrchen (50 ml) werden durch Spülen mit einer 50/50 (Vol/Vol)-Salpetersäure/entionisiertes Wasser-Lösung gespült. Nach dem Spülen mit Salpetersäure werden die Flaschen mehrmals mit entionisiertem Wasser gespült, um eine vollständige Entfernung der Säure sicherzustellen. In diese gereinig-  
20 ten Flaschen werden 50 ml entweder entionisiertes Wasser oder physiologische Salzlösung (0,8 %) gegeben. Anschließend werden 0,2 g der reinen Testprobe hinzugefügt, es wird kurz mit Hand geschüttelt, und anschließend läßt man die 0,4 %ige Dispersion bei Umgebungstemperatur 24 Stunden stehen. Nach dem angegebenen  
25 Zeitraum wird die Dispersion durch einen sterilen 0,22 Mikron Filter gefiltert, welcher eine Celluloseacetat- oder Cellulosenitratmembrane und eine sterile Lagerflasche und Deckel enthielt. Der wäßrige Extrakt wurde anschließend mittels induktiv gekoppelter Plasma-Atomemissionsspektroskopie  
30 (ICP-AES) oder Flammenatomabsorption (AA) auf Spurenmetalle untersucht. Die Elementaranalyse ist in ppb angegeben.

(2) Vorwasch- und Färbeverfahren

Die Proben wurden von einem Käsetuch zusammengehalten  
35 und in einem atmosphärischem Laborfärbegerät Ahiba (Ahiba, Inc. Typ WBRG7) unter Anwendung von Standard-Nylon-Egalsäurefärbeverfahren, die in dem technischen Bulletin NY-12 von Du

Pont beschrieben sind, vorgewaschen und gefärbt (ausgenommen, wie unten angegeben). Das Vorwaschen erfolgte bei 71°C für 15 Minuten unter Verwendung von 0,25 g/l von jeweils Merpol DA und TSPP. Das Färben erfolgte nahe dem Siedepunkt (99°C) für  
5 eine Stunde und bei einem pH-Wert von 6 unter Verwendung von Egalsäurefarbstoffen und keinen UV-Inhibitoren. Die Proben wurden dann durch Schleudern getrocknet. Aliquote der Wasch- und Färbebäder wurden für die Schwermetallanalyse zurückbehalten.

10

### (3) Waschverfahren

Die Proben wurden von einem Käsetuch zusammengehalten und in einer Kenmore-Waschvorrichtung (Modell 82110084), wie in dem AATCC-Testverfahren 150-1987 angegeben, gewaschen, mit  
15 der Ausnahme, daß eine andere Art und weniger Waschmittel verwendet wurde, d.h., es wurden 30 +/- 5 g Tide anstelle von 90 +/- 0,1 g des AATCC-Standardwaschemittels 124 verwendet. Die Proben wurden bei 68-71°C durch Taumeln in einem Kenmore-Trockner (Modell 95018502) getrocknet. Alle Proben wurden  
20 20mal gewaschen, wobei nach jedem Waschen getrocknet wurde.

### (4) Schüttelkolbentest für die antimikrobielle Aktivität

Die antimikrobielle Aktivität wurde unter Anwendung des Schüttelkolbentestes gemessen, der allgemein in dem US-Pa-  
25 tent 4 708 870 beschrieben und von Malek und Speiser, The Journal of Coated Fabrics, Band 12, Juli 1982, Seiten 38-45, skizziert ist, gemessen.

Für den Schüttelkolbentest muß das Testmaterial in einer Form mit einem hohen Verhältnis von Oberfläche zu Ge-  
30 wicht vorliegen. Gegenstände, die in Form von Pulvern, Fasern und dünnen Folien vorliegen, haben sich als annehmbar erwiesen.

Das Bakterieninokulum für den Schüttelkolbentest wurde durch Überführen von 2,0 ml einer über Nacht angesetzten  
35 Bouillon in einen 300 ml-Nephyloculture-Kolben (Bellco Glass Inc., Vineland, N.J.), der 100 ml tryptische Sojabouillon (TSB) (Remel, Lexena, KS) enthielt, hergestellt. Dieser Kolben

wurde bei 37°C unter Schütteln (ca. 200 U/min) inkubiert. Das Kulturwachstum wurde während der Inkubation unter Verwendung eines photoelektrischen Klett-Summerson-Kolorimeters (Klett Mfg. Co., NY, NY) ermittelt. Als die Kultur die späte log-  
5 Phase erreichte (185-200 Klett-Einheiten für Klebsiella pneumoniae ATCC 4352), wurden geeignete Verdünnungen mit sterilem 0,2 mM Phosphatpuffer (pH-Wert 7) angefertigt.

Dieses Inokulum wurde dann in sterile 250 ml-Einweg-Erlenmeyerkolben (Corning Glass Co., Corning, NY) gegeben, die  
10 0,75 g des durch das Verfahren dieser Erfindung erzeugten Materials oder eines geeigneten, wie nachstehend gezeigten Kontrollmaterials enthielten. Jeder Kolben enthielt eine bekannt Bakterienkonzentration in 75 ml Phosphatpuffer-Endvolumen.

Die ursprüngliche Bakterienkonzentration, die in den  
15 verschiedenen Beispielen verwendet wurde, wurde durch serielle Verdünnung des Inokulums (0,2 mM Phosphatpuffer, pH-Wert 7) und dreifaches Plattieren auf Trypton-Soja-Agar(TSA)-Platten (die von BBL, Cockeysville, MD verkauft werden) bestimmt. Die Kolben wurden mit einem Burrell-Wrist-Action-Schüttler,  
20 (Burrell Corp., Pittsburgh, PA) geschüttelt. Ein 1,2 ml-Aliquot wurde nach 1-stündigem Schütteln (oder nach einem anderen angegebenen geeigneten Zeitraum) aus jedem Kolben entnommen. Duplikate Petri-Platten, die TSA enthielten, wurden durch Spatelplattieren mit 0,1 ml vor jeder Probe beimpft. Die  
25 restlichen 1,0 ml wurden seriell verdünnt und doppelt plattiert. Die TSA-Platten wurden bei 37°C 18 bis 24 Stunden lang inkubiert. Platten mit 30 bis 300 Kolonien wurden gezählt, und die Bakterienkonzentration aus dem Mittel der Plattenzählung ermittelt. Wenn keine der Platten wenigstens 30 Kolonien ent-  
30 hielten, wurden alle Kolonien gezählt und die Bakterienkonzentration aus dem Mittel der gezählten Platten ermittelt. Unterhalb der Detektionsgrenze der hier beschriebenen Verfahren wurde die Kolonienzahl als Null festgesetzt.

Die antimikrobielle Aktivität wurde durch die Formeln:  
35  $kt = \log_{10}(Co) - \log_{10}(Ct+1)$   
 $Dt = \log_{10}(C_{Ft}) - \log_{10}(Ct+1)$   
bestimmt, worin:

Co = Anfangskonzentration der Bakterien (cfu/ml) im Testkolben zur Zeit Null,  
 Ct = Bakterienkonzentration (cfu/ml) im Testkolben zur Zeit t (eins wird zur Zahl hinzugegeben, um die Berechnung des Logarithmus von Null zu vermeiden),  
 5 Cft = Bakterienkonzentration (cfu/ml) im Kontrollkolben zur Zeit t, und  
 cfu/ml = koloniebildende Einheiten pro Milliliter bedeuten.

10 Die Beziehung zwischen Prozent Abnahme und log-Abnahme ist bequem der folgenden Tabelle zu entnehmen:

	<u>% Abnahme</u>	<u>Kt</u>	<u>Log-Abnahme</u>
	90	1	1
15	99	2	2
	99,9	3	3
	99,99	4	4
	99,999	5	5

20 Bei allen Beispielen wurde das organische Polymere im wesentlichen ohne Faserfinish getestet.

(5) Verfahren zur Bestimmung der minimalen Inhibitorkonzentration (MIC)

25 Die Herstellung der Kulturen und Inokula für Bakterien und Kulturhefe erfolgte wie oben beschrieben, mit der Ausnahme, daß die Zellen durch Zentrifugieren geerntet, gewaschen und in Salzlösung resuspendiert wurden. Aspergillus-Suspensionen wurden durch Ernten von Mycelia von 12 Tage alten TSA-  
 30 Plattenkulturen, die bei Raumtemperatur inkubiert wurden, hergestellt. Die Platten wurden mit 0,2 mM Phosphatpuffer (pH-Wert 7), welcher 0,05 % Tween® 80 enthielt, überschwemmt und mit einem sterilen Glasstab angekratzt. Die Suspension wurde in ein steriles Gefäß überführt, welches Glasperlen enthielt,  
 35 und zur Freisetzung von Sporen aus den Mycelia-Zusammenballungen geschüttelt. Der Inhalt wurde durch sterile Glaswolle filtriert, um Fragmente von Hyphen zu entfernen. Die Sporen

wurden dann durch Zentrifugation (19000xg) geerntet, gewaschen und in Salzlösung resuspendiert. Die Konzentration der Sporen wurde durch Plattieren der Suspension vor der Anwendung bestimmt.

5 Die Kulturen wurden verdünnt, und geeignete Aliquote wurden zu jedem Salzlösungsverdünnungsröhrchen in der Reihe hinzugefügt, um eine Endkonzentration von angenähert  $1,0E+05$  cfu/ml zu erzeugen. Geeignete Mengen der Testprobe wurden gewogen und zu dem anfänglichen Teströhrchen in der Reihe hinzugefügt. Dieses wurde mehrmals herumgewirbelt, um eine homogene Mischung zu gewährleisten, und es wurden serielle Verdünnungen (10-fach) durchgeführt. Die Teströhrchen wurden 24 Stunden bei 37°C und 200 U/min geschüttelt. Nach 24 Stunden wurde aus jedem Röhrchen mit Hilfe einer Inokulationsschleife (1 µl  
10 Volumen) eine Probe entfernt und auf die Oberfläche einer TSA-Platte gestrichen. Die Platten wurden 24 Stunden bei 37°C inkubiert. Die antimikrobielle Aktivität wurde durch visuelle Bestimmung der Anzahl der Kolonien in dem ursprünglichen Abstrich quer zur Agarplatte bewertet. Eine "+"-Bewertung wurde den Platten mit Wachstum zugeordnet. Eine "-"-Bewertung repräsentiert Platten ohne jegliche Kolonien. Die MIC wurde auf die minimale Konzentration der Testverbindung gestützt, die zu keinem mikrobiellen Wachstum auf der Platte führte.

Die vorliegende Erfindung wird in den folgenden Beispielen und Vergleichsdarstellungen, die die Vorteile der Erfindung erläutern, weiter beschrieben. Sie sollten nicht in irgendeiner den Umfang der Erfindung beschränkenden Weise ausgelegt werden.

### 30 BEISPIELE 1-11

Herstellung der teilchenförmigen antimikrobiellen Zusammensetzungen

#### BEISPIEL 1

35 Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines Titandioxid( $TiO_2$ )-Pigmentpulvers, welches nacheinander mit Silber (Ag), Zinksilikat ( $ZnSiO_3$ ), Siliciumdioxid ( $SiO_2$ ) und

wasserhaltigem Aluminiumoxid beschichtet worden ist. Das Produkt war ein weißes Pulver, das leicht in organischen Polymer-systemen dispergierbar war und diesen antimikrobielle Eigenschaften verlieh.

5 Die Gerätschaft bestand aus einem fünf Gallonen-Polyethylenbehälter, der mit einem Paddelrührer, Buretten zur Einführung von Lösungen der Reaktionsteilnehmer und einer pH-Wert-Sonde ausgestattet war. Der Behälter war auf einer Heizplatte befestigt.

10

Erste Stufe:

Unter Rühren von 12 l entionisiertem Wasser bei 75°C wurden 5000 g  $\text{TiO}_2$  von Pigmentgüte (Du Pont R-101) unter Bildung einer Aufschlammung hinzugefügt, die etwa 415 g/l enthielt. Während eines Zeitraumes von 10 Minuten wurden mit  
15 einer gleichförmigen Geschwindigkeit zu der bei 75°C gerührten Aufschlammung eine Lösung von 18,75 g  $\text{AgNO}_3$  in 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  (J.T. Baker, Reagenzgrad  $\text{AgNO}_3$ ) hinzugefügt. Nach weiterem 5-minütigem Rühren wurde der pH-Wert durch Zugabe von  $\text{NH}_4\text{OH}$  auf 9,0  
20 eingestellt. 10 ml Hydrazin (Aldrich, 35 Gew.-% in Wasser) wurde mit 50 ml Wasser verdünnt, und die Lösung wurde mit einer einheitlichen Geschwindigkeit während eines Zeitraumes von 30 Minuten zu der Aufschlammung hinzugefügt, um das Silberoxid in metallisches Silber umzuwandeln. Die Aufschlammung wurde weitere 30 Minuten bei 75°C und einem pH-Wert von  
25 etwa 8,5 gerührt.

Zweite Stufe:

Anschließend wurden Lösungen hergestellt, die aus 20 g  
30  $\text{ZnCl}_2$  (J.T. Baker, Reagenzgrad) in 100 ml Wasser und 625 g  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  (Philadelphia Quartz, #6 KaSil; 25 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ ), verdünnt auf 1000 ml mit Wasser, bestanden. 93,75 ml der  $\text{ZnCl}_2$ -Lösung und 250 ml der  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ -Lösung wurden gleichzeitig mit  
35 einer einheitlichen Geschwindigkeit während eines Zeitraumes von 30 Minuten zu der gerührten Aufschlammung hinzugefügt, wobei die Temperatur bei 90°C und der pH-Wert bei 9,5 gehalten wurden. Die restlichen 750 ml  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ -Lösung wurden mit einer

einheitlichen Geschwindigkeit während eines Zeitraumes von 30 Minuten hinzugefügt, wobei anschließend für weitere 30 Minuten die Temperatur bei 90°C und der pH-Wert bei 9,5 unter kontinuierlichem Rühren gehalten wurden, um die Siliciumdioxid-  
5 beschichtung zu härten.

#### Dritte Stufe:

Die Aufschlammung wurde dann auf 75°C abgekühlt, und der pH-Wert mit HCl auf 8,2 eingestellt. Anschließend wurden  
10 300 ml Vining'sche Lösung  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  (Stanbach-Vinings Corp., 0,385 g  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ml}$ ) mit einer einheitlichen Geschwindigkeit während eines Zeitraumes von 1 Stunde hinzugefügt, während die Temperatur bei 75°C und der pH-Wert bei 8,2 gehalten wurden. Die Aufschlammung wurde während einer weiteren 30-minütigen  
15 Härungszeitdauer bei 75°C und einem pH-Wert von 8,2 gerührt.

Die Feststoffe wurden durch Filtrieren unter Verwendung eines Vakuumfilters gewonnen und mit entionisiertem Wasser gewaschen, bis das Wasser chloridfrei war. Die gewaschenen Feststoffe wurden in einem Luftofen bei 120°C über Nacht getrocknet, und es wurden 5248 g eines frei fließenden weißen  
20 Pulvers gewonnen. Von dem erhaltenen Pulver wurde durch chemische Analyse festgestellt, daß es 0,22 Gew.-% Ag, 0,37 Gew.-%  $\text{ZnSiO}_3$ , 2,75 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  und 2,2 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthielt. Der Rest war  $\text{TiO}_2$ .

25

#### BEISPIEL 1B

5000 g des trockenen Pulvers von Beispiel 1A wurden mit 1 Gew.-% Dioctylazelat vermischt und unter Verwendung von überhitztem Dampf bei einem Gewichtsverhältnis von Dampf zu  
30 Pulvermischung von 3:1 mikronisiert.

#### BEISPIELE 2 bis 10

Unter Anwendung des in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrens wurde eine Reihe von antimikrobiellen Pulvern hergestellt. Die Herstellungen 2 bis 5 erfolgten in einem 2-Liter-  
35 Becher (1200 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ), und die Herstellungen 6 bis 10 wurden in einem 4-Liter-Becher (2500 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) durchgeführt. Die Kernteil-



11.12.98

32

chen, Reagentien und Mengen, die in der ersten, zweiten und dritten Stufe des Verfahrens eingesetzt wurden, sind in Tabelle 1 angegeben. Der pH-Wert und die Temperatur in °C sowie die nominalen Analysen der Produkte sind ebenfalls in  
5 Tabelle 1 angegeben.

11.12.98

TABELLE 1Herstellung der antimikrobiellen Pulver

Beispiel Nr.	2	3	4	5
5 Wasser, ml	1200	1200	1000	1000
<u>Kernteilchen</u>				
TiO <sub>2</sub> (R101)	200	200	-	-
10 ZnO (J.T.Baker Reagenzgrad) (g)	-	-	200	200
BaSO <sub>4</sub> (Blanc Fixe) (g)	-	-	-	-
<u>Erste Stufe</u>				
15 AgNO <sub>3</sub> g/H <sub>2</sub> O ml	3/50	3/50	5/0	5/0
NaCl g/H <sub>2</sub> O ml	-	-	10/50	10/50
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (ml)/H <sub>2</sub> O (ml)	5/0	5/0	-	-
pH-Wert/°C	9,0/75	8,5/75	9,5/80	9,5/80
20 <u>Zweite Stufe</u>				
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O (20g/100ml H <sub>2</sub> O) (ml)	-	15	-	-
ZnCl <sub>2</sub> (20g/100ml H <sub>2</sub> O) (ml)	15	-	15*	15*
25 K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> g/H <sub>2</sub> O ml	25/50	-	45/100	45/100
pH-Wert/°C	7,0/75	7,0/75	9,5/80	9,5/80
<u>Dritte Stufe</u>				
NaAl(OH) <sub>4</sub> (ml)	12	12	-	12
30 pH-Wert/°C	8,2/75	8,2/75	-	8,2/70
<u>Zusammensetzung (Nominal-%)</u>				
Ag	0,90	0,90	-	-
AgCl	-	-	2	2
35 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	2,2	-	2,2
CuO	-	0,45	-	-
SiO <sub>2</sub>	2,5	-	4,5	4,5
ZnSiO <sub>3</sub>	1,5	-	1,5	1,5

Fortsetzung der Tabelle  
Herstellung der antimikrobiellen Pulver

Beispiel Nr.	6	7	8	9	10
5 Wasser ml	2500	2500	2500	2500	2500
<u>Kernteilchen</u>					
TiO <sub>2</sub> (R101)	800	-	1000	800	750 (SCM-RG Anatas)
10 ZnO (J.T.Baker Reagenzgrad) (g)	-	-	-	-	-
BaSO <sub>4</sub> (Blanc Fixe) (g)	-	800	-	-	-
15 <u>Erste Stufe</u>					
AgNO <sub>3</sub> (g) / H <sub>2</sub> O (ml)	3/50	3/50	3,75/50	3/50	14,06/50
NaCl (g) / H <sub>2</sub> O (ml)	-	-	-	-	-
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (ml) / H <sub>2</sub> O (ml)	5/25	2/25	5/25	5/25	7,5/50
20 pH-Wert/°C	8,5/75	8,5/75	9,0/75	8,5/75	9,0/75
<u>Zweite Stufe</u>					
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O (20g/100ml H <sub>2</sub> O) (ml)	30	30	37,5	-	-
25 ZnCl <sub>2</sub> (20g/100ml H <sub>2</sub> O) (ml)	-	-	-	60	70,31g/ 200
K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> g/H <sub>2</sub> O (ml)	64/200	64/200	-	100/200	123,76/ 200 +69,0/200
30 pH-Wert/°C	9,5/90	9,5/90	7,0/75	9,5/90	9,5/90
<u>Dritte Stufe</u>					
NaAl(OH) <sub>4</sub> (ml)	48	48	60	48	45
pH-Wert/°C	8,2/70	8,2/75	8,2/75	8,2/75	8,2/75
35 <u>Zusammensetzung (Nominal-%)</u>					
Ag	0,22	0,22	0,22	0,22	1,1
AgCl	-	-	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	2,2	2,2	2,2	2,0
40 CuO	0,27	0,27	0,27	-	-
SiO <sub>2</sub>	2,0	2,0	-	2,5	2,1
ZnSiO <sub>3</sub>	-	-	-	1,5	0,85

\* Mit 20 % HCl auf 100 ml verdünnt.

BEISPIEL 11A

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines  $\text{TiO}_2$ -Pigmentpulvers, welches nacheinander mit Ag, Kupfer(II)-oxid ( $\text{CuO}$ ),  $\text{SiO}_2$  und wasserhaltigem Aluminiumoxid beschichtet wurden. Das Produkt ist ein nicht rein weißes Pulver, das leicht in organischen Polymersystemen dispergierbar ist und diesen antimikrobielle Eigenschaften verleiht.

5000 g Titandioxidteilchen (R-101) wurden mit Ag nach dem Verfahren von Beispiel 1 überzogen.

10        Anschließend wurden Lösungen hergestellt, die aus 40 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (ACS-Alfa) in 200 ml Wasser und 625 g  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  (Philadelphia Quartz #6 KaSil; 25 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ ), verdünnt auf 1000 ml Wasser, bestanden. 187,5 ml der  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wurden mit einer einheitlichen Geschwindigkeit während eines Zeitrau-  
15        mes von 1 Stunde zu der gerührten Aufschlammung hinzugefügt, wobei die Temperatur bei  $75^\circ\text{C}$  und der pH-Wert bei 7,0 gehalten wurden. Die Temperatur der gerührten Aufschlammung wurde auf  $90^\circ\text{C}$  erhöht und der pH-Wert durch Zugabe einer kleinen Menge an Natriumhydroxid auf 9,5 angehoben. Die verdünnte  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ -Lö-  
20        sung wurde mit einer einheitlichen Geschwindigkeit während eines Zeitraumes von 1 Stunde hinzugefügt, während der pH-Wert mit 20 %iger HCl auf 9,5 und die Temperatur bei  $90^\circ\text{C}$  gehalten wurden. Die Aufschlammung wurde bei diesem pH-Wert und dieser Temperatur weitere 30 Minuten gehalten.

25        Die suspendierten Teilchen in der gerührten Aufschlammung wurden dann mit wasserhaltigem Aluminiumoxid beschichtet, und das feste Produkt wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, gewonnen, und man erhielt 5260 g eines frei fließenden, nicht ganz weißen Pulvers.

30

BEISPIEL 11B

5000 g des Produktes von Beispiel 11A wurden mit 1 Gew.-% Dioctylazelat vermischt und, wie in Beispiel 1 beschrieben, mikronisiert.

35

BEISPIELE 12-29Die antimikrobielle Aktivität von antimikrobiellenZusammensetzungen im Schüttelkolbentest

Unter Anwendung des oben beschriebenen Verfahrens für  
5 den Schüttelkolbentest wurden die erfindungsgemäßen antimikro-  
biellen Zusammensetzungen bewertet. Die Aktivität von einem im  
Handel erhältlichen, mit Aluminium beschichteten  $\text{TiO}_2$ -Pigment  
(R900), Zinkoxid und Bariumsulfat wurden ebenfalls bewertet.  
Bactekiller® ist ein anorganisches antimikrobielles Mittel,  
10 das aus einem Teilchen auf Zeolith-Basis aufgebaut ist und  
Kombinationen von Silber und Kupfer (AC) oder Silber und Zink  
(AZ) enthält. Bactekiller® AC und Bactekiller® AZ (im Handel  
erhältlich von Kanebo Zeolite U.S.A., Inc., NY, NY) wurden als  
Standards eingesetzt. Alle Materialien wurden bei 7,5 mg/75 ml  
15 bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

11.12.98

TABELLE 2

	<u>Beispiel Nr.</u>	<u>Zusammensetzung</u>	<u>1 Stunde Kt</u>	<u>24 Stunden Kt</u>
	12	R-900 TiO <sub>2</sub>	0,2	0,0
5	13	1	4,9	4,9
	14	1B	4,9	4,9
	15	2	4,8	4,8
	16	3	4,8	4,8
	17	ZnO	0,7	4,8
10	18	4	4,8	4,8
	19	5	4,8	4,8
	20	6	5,1	5,1
	21	BaSO <sub>4</sub>	0,4	0,4
	22	7	5,1	5,1
15	23	8	5,1	5,1
	24	9	5,1	5,1
	25	10	5,0	5,0
	26	11A	4,0	4,9
	27	11B	4,7	4,8
20	28	Bactekiller® AC	4,8	4,8
	29	Bactekiller® AZ	4,8	4,8

Diesen Daten demonstrieren die Wirksamkeit der erfindungsge-  
mäßigen Zusammensetzungen gegenüber Klebsiella pneumoniae.

25

BEISPIELE 30-35

Die minimalen Konzentrationen, die zur Inhibierung des  
Wachstums von Klebsiella pneumoniae, Pseudomonas aeruginosa,  
Escherichia coli, Staphylococcus aureus (alle Bakterien),  
30 Aspergillus niger (Pilz) und Candida albicans (Hefe) benötigt  
werden, wurden bestimmt. Die Resultate sind unten in Tabelle 3  
angegeben.

TABELLE 3

5	Beispiel Nr.	Zusammen- setzung	MIC ( $\mu\text{g/ml}$ )			
			<u>Klebsiella</u> <u>pneumoniae</u>	<u>Pseudomonas</u> <u>aeruginosa</u>	<u>Escherichia</u> <u>coli</u>	<u>Staphylococcus</u> <u>aureus</u>
	30	6	7,5	75	<0,75	<0,75
	31	8	75	75	<0,75	75
	32	9	<0,75	750	<0,75	75
10	33	10	<0,75	750	<0,75	7,5
	34	Bacetkiller/AC	<0,75	7,5	<0,75	0,75
	35	Bacetkiller/AZ	<0,75	7,5	<0,75	0,75

15

BEISPIELE 36-66

Die antimikrobielle Aktivität von Fasern und Folien,  
die antimikrobielle Pulver enthalten, im Schüttelkolbentest

Unter Anwendung des oben beschriebenen Verfahrens für  
den Schüttelkolbentest wurden erfindungsgemäße Fasern mit  
20 antimikrobiellen Eigenschaften bewertet. Die Fasern wurden wie  
oben beschrieben hergestellt. Die Aktivität gegenüber  
K. pneumoniae ist in Tabelle 4 angegeben.

11.12.98

TABELLE 4

	Beispiel Nr.	Basisfaser	Pulver oder Zusammensetzung	Konzentra- tion (%)	1 Stunde kt	24 Stunden kt
5	36	Nylon 66	Keines	Keine	0,0	0,3
	37	"	R-900 TiO <sub>2</sub>	1,0	-0,1	-0,1
	38	"	6	1,0	1,2	4,9
	39	"	6	0,3	0,0	4,9
10	40	"	Bactekiller® AC	1,0	3,3	4,9
	41	Polyethylen	Keines	Keine	0,2	2,3
	42	"	R-900 TiO <sub>2</sub>	1,0	0,3	2,6
	43	"	8	1,0	2,0	5,0
	44	"	6	1,0	1,7	5,0
15	45	"	Bactekiller® AC	1,0	5,0	5,0
	46	Poly-m-pheny- lenisophthal- amid	Keines	Keine*	0,2	-0,3
	47	"	R-900 TiO <sub>2</sub>	1,0*	0,2	-0,3
20	48	"	R-900 TiO <sub>2</sub>	1,0**	0,3	-0,4
	49	"	6	1,0*	0,4	5,0
	50	"	6	1,0**	-0,14	0,8
	51	Polyethylen- terephthalat	Keines	Keine	0,5	-0,1
25	52	"	10	3,0	0,5	5,0
	53	Folie aus segmentiertem Polyurethan	Keines	Keine	0,1	0,0
	54	"	R-900 TiO <sub>2</sub>	4,7	0,1	0,8
30	55	"	6	4,7	0,5	4,9
	56	"	R-900 TiO <sub>2</sub>	2,0	0,0	0,1
	57	"	6	2,0	0,1	4,9
	58	"	R-900 TiO <sub>2</sub>	0,5	0,0	0,5
	59	"	6	0,5	0,1	4,9
35	60	Faser aus segmentiertem Polyurethan	Keines	Keine	0,1	0,2
	61	"	R-900 TiO <sub>2</sub>	4,7	-0,1	0,2
	62	"	6	4,7	0,4	4,9
40	63	"	R-900 TiO <sub>2</sub>	2,0	0,0	0,4
	64	"	6	2,0	0,3	4,9
	65	"	R-900 TiO <sub>2</sub>	0,5	0,1	0,2
	66	"	6	-	0,8	4,9

45 \* Vor dem Verstreckungsverfahren

\*\* Nach dem Verstreckungsverfahren



11.10.99

40

BEISPIELE 67-97

Extraktion von Fasern, die antimikrobielle  
Zusammensetzungen enthalten, nach 24 Stunden in Wasser

Unter Anwendung des oben beschriebenen Extraktions-  
5 testverfahrens wurde die Extraktion von Metallen aus den  
erfindungsgemäßen Fasern mit antimikrobiellen Eigenschaften  
bewertet. Die Daten sind in Tabelle 5 angegeben.

11.12.98

TABELLE 5

	Bei- spiel Nr.	Basisfaser	Pulver oder Zu- sammensetzung	Konzentra- tion (%)	Metalle ppb					
					Ti	Ag	Cu	Zn	Al	Si
5	67	Nylon 66	Keines	Keine	ND	ND	ND	ND	ND	1750
	68	"	R-900 TiO <sub>2</sub>	1,0	ND	ND	ND	ND	ND	1800
	69	"	6	1,0	ND	ND	ND	ND	ND	1800
	70	"	6	0,3	ND	ND	ND	ND	ND	1750
10	71	"	Bactekiller/ AC	1,0	ND	ND	ND	ND	ND	1850
	72	Polyethylen	Keines	Keine	ND	ND	ND	ND	ND	1900
	73	"	R-900 TiO <sub>2</sub>	1,0	ND	ND	ND	ND	ND	2050
	74	"	8	1,0	ND	ND	ND	ND	ND	1900
	75	"	6	1,0	ND	ND	ND	ND	ND	2050
15	76	"	Bactekiller/ AC	1,0	ND	ND	ND	ND	ND	200
	77	Poly-m-phenyleniso-phthalamid	Keines	Keine	NT	NT	NT	NT	NT	NT
20	78	"	R-900 TiO <sub>2</sub>	1,0	ND	ND	<50	ND	ND	3400
	79	"	R-900 TiO <sub>2</sub>	1,0	ND	ND	<50	ND	ND	3100
	80	"	6	1,0	ND	ND	<50	ND	ND	2900
	81	"	6	1,0	ND	ND	<50	ND	ND	2750
	82	Polyethylen-terephthalat	Keines	Keine	ND	ND	ND	ND	ND	ND
25	83	"	10	3,0	ND	ND	50	50	ND	850
	84	Folie aus segmentiertem Polyurethan	Keines	Keine	ND	ND	50	<50	ND	1300
30	85	"	R-900 TiO <sub>2</sub>	4,7	ND	ND	50	<50	ND	1450
	86	"	6	4,7	ND	ND	50	<50	ND	1400
	87	"	R-900 TiO <sub>2</sub>	2,0	ND	ND	50	<50	ND	1350
	88	"	6	2,0	ND	ND	50	<50	ND	135
	89	"	R-900 TiO <sub>2</sub>	0,5	ND	ND	50	<50	ND	1400
	90	"	6	0,5	ND	ND	50	<50	ND	1350
	91	Faser aus segmentiertem Polyurethan	Keines	Keine	ND	ND	<50	<50	ND	650
40	92	"	R-900 TiO <sub>2</sub>	4,7	ND	ND	<50	<50	ND	600
	93	"	6	4,7	ND	ND	<50	<50	ND	600
	94	"	R-900 TiO <sub>2</sub>	2,0	ND	ND	<50	<50	ND	650
	95	"	6	2,0	ND	ND	<50	<50	ND	500
	96	"	R-900 TiO <sub>2</sub>	0,5	ND	ND	<50	<50	ND	800
	97	"	6	-	ND	ND	<50	<50	ND	650

45 NA = Nicht anwendbar

ND = Nicht entdeckt

NT = Nicht getestet

BEISPIELE 98-113Extraktion von Fasern, die antimikrobielle Zusammensetzungen  
enthalten, während des Vorwaschens und Färbens

Unter Anwendung des oben beschriebenen Vorwasch- und  
5 Färbeverfahrens wurden Nylon 66-Fasern vorgeschwaschen und ge-  
färbt. Aliquote der Waschbäder und Färbebäder wurden analy-  
siert. Die Daten sind in Tabelle 6 angegeben.

10

TABELLE 6

	Beispiel- Nr.	Pulver oder Zu- sammensetzung	Konzentra- tion (%)	dpf	Metalle ppb						
					Ti	Aq	Cu	Zn	Al	Si	
15	<u>Vorläuferbadextrakt</u>										
	98	R-900 TiO <sub>2</sub>	1	6	100	ND	50	NT	ND	2450	
	99	R-900 TiO <sub>2</sub>	1	3	<50	ND	50	NT	ND	2850	
20	100	Bactekiller/ AC	1	6	<50	ND	650	NT	ND	2250	
	101	Bactekiller/ AC	1	3	<50	ND	700	NT	ND	2350	
	102	Keines	Keine	6	<50	ND	100	NT	ND	2850	
	103	Keines	Keine	3	50	ND	100	NT	ND	4250	
	104	6	0,3	6	50	ND	150	NT	ND	2750	
25	105	6	0,3	3	<50	ND	150	NT	ND	3700	
	<u>Färbebadextrakt</u>										
	106	R-900 TiO <sub>2</sub>	1	6	100	ND	100	NT	ND	3400	
30	107	R-900 TiO <sub>2</sub>	1	3	<50	ND	150	NT	ND	3300	
	108	Bactekiller/ AC	1	6	<50	ND	2000	NT	ND	4450	
	109	Bactekiller/ AC	1	3	<50	ND	1850	NT	ND	4650	
	110	Keines	Keine	6	<50	ND	200	NT	ND	2850	
	111	Keines	Keine	3	50	ND	200	NT	ND	3000	
35	112	6	0,3	6	50	ND	200	NT	ND	3300	
	113	6	0,3	3	<50	ND	200	NT	ND	3850	

Diese Daten zeigen, daß die Extraktion von Schwermetallen  
40 während der Veredelungsstufe von Fasern, die antimikrobielle  
Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung enthalten, inner-  
halb der Trinkwasserstandards liegt und beträchtlich niedriger  
ist als diejenige, die bei dem Handelsstandard beobachtet  
wurde.

BEISPIELE 114-131Extraktion von Fasern, die antimikrobielle Zusammensetzungen enthalten, während des Waschens

Unter Anwendung des oben beschriebenen Waschverfahrens wurden Proben, die etwa gleiche Mengen an 3 dpf und 6 dpf Nylon 66-Fasern enthielten, gewaschen. Aliquote aus den Waschbädern wurden analysiert. Die Daten sind in Tabelle 7 angegeben.

TABELLE 7

	Bei- spiel Nr.	Pulver oder Zu- sammensetzung	Konzentra- tion (%)	Zyklus	Ti	Metalle ppb				Al	Si
						Ag	Cu	Zn			
15	<u>Rohfasern</u>										
	114	Keines	Keine	1	ND	ND	50	NT	1250	14600	
	115	Keines	Keine	20	ND	ND	50	NT	ND	10500	
	116	R-900 TiO <sub>2</sub>	1,0	1	ND	ND	50	NT	1150	17900	
20	117	R-900 TiO <sub>2</sub>	1,0	20	ND	ND	50	NT	ND	9750	
	118	6	1,0	1	ND	ND	50	NT	ND	19450	
	119	6	1,0	20	ND	ND	50	NT	ND	10150	
	120	6	0,3	1	ND	ND	50	NT	ND	13700	
	121	6	0,3	20	ND	ND	50	NT	ND	9950	
25	122	Bactekiller® AC	1,0	1	ND	ND	50	NT	ND	13100	
	123	Bactekiller® AC	1,0	20	ND	ND	50	NT	ND	9550	
	<u>Gefärbte Fasern</u>										
30	124	Keines	Keine	1	ND	ND	50	NT	ND	11750	
	125	Keines	Keine	20	ND	ND	50	NT	ND	5000	
	126	R-900 TiO <sub>2</sub>	1,0	1	ND	ND	100	NT	ND	15900	
	127	R-900 TiO <sub>2</sub>	1,0	20	ND	ND	50	NT	ND	10500	
	128	6	0,3	1	ND	ND	50	NT	ND	11150	
35	129	6	0,3	20	ND	ND	50	NT	ND	9850	
	130	Bactekiller® AC	1,0	1	ND	ND	50	NT	ND	10200	
	131	Bactekiller® AC	1,0	20	ND	ND	50	NT	ND	11550	

Diese Daten zeigen, daß die Extraktion von Schwermetallen während des Waschens der Fasern, die erfindungsgemäße antimikrobielle Zusammensetzungen enthalten, innerhalb der Trinkwasserstandards liegt.

BEISPIELE 132 bis 146Extraktion von gewaschenen Fasern

Unter Anwendung des oben beschriebenen Extraktions-  
testverfahrens wurden Nylon 66-Fasern, die 20mal gewaschen  
s wurden, bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 angegeben.

TABELLE 8

10	<u>Beispiel- Nr.</u>	<u>Pulver oder Zu- sammensetzung</u>	<u>Konzentra- tion (%)</u>	<u>dpf</u>	<u>Ti</u>	<u>Metalle ppb</u>				<u>Al</u>	<u>Si</u>
						<u>Ag</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>			
	<u>Rohfasern</u>										
15	132	Keines	Keine	3	ND	ND	<50	NT	ND	2450	
	133	Keines	Keine	6	ND	ND	<50	NT	ND	2500	
	134	R-900 TiO <sub>2</sub>	1,0	3	ND	ND	<50	NT	ND	2750	
	135	R-900 TiO <sub>2</sub>	1,0	6	ND	ND	<50	NT	ND	2900	
	136	6	0,3	6	ND	ND	<50	NT	ND	2500	
20	137	Bactekiller/ AC	1,0	3	ND	ND	<50	NT	ND	2600	
	138	Bactekiller/ AC	1,0	6	ND	ND	<50	NT	ND	2650	
	<u>Gefärbte Fasern</u>										
25	139	Keines	Keine	3	ND	ND	<50	NT	ND	2500	
	140	Keine	Keine	6	ND	ND	<50	NT	ND	2500	
	141	R-900 TiO <sub>2</sub>	1,0	3	ND	ND	<50	NT	ND	2550	
	142	R-900 TiO <sub>2</sub>	1,0	6	ND	ND	<50	NT	ND	2500	
	143	6	0,3	3	ND	ND	<50	NT	ND	2500	
30	144	6	0,3	6	ND	ND	<50	NT	ND	2500	
	145	Bactekiller/ AC	1,0	3	ND	ND	<50	NT	ND	2450	
	146	Bactekiller/ AC	1,0	6	ND	ND	<50	NT	ND	2400	

11.12.98

45

BEISPIELE 147-150Antimikrobielle Aktivität von Fasern, die antimikrobielle  
Pulver enthalten, nach dem Färben

5            Unter Anwendung des oben beschriebenen Schüttelkolben-  
tests für die antimikrobielle Aktivität wurden Nylon 66-Fa-  
sern, die gefärbt worden waren, bewertet. Die Ergebnisse sind  
in Tabelle 9 angegeben.

10

TABELLE 9

15	Bei- spiel Nr.	Pulver oder Zusammen- setzung	Pulverkon- zentration (%)	3 dpf 1 Std. kt	3 dpf 24 Std. kt	6 dpf 1 Std. kt	6 dpf 24 Std. kt
	147	Keines	N/A	0,30	-0,10	0,20	0,40
	148	R900-TiO <sub>2</sub>	1,00	0,01	--	0,20	-0,10
	149	6	0,30	0,40	5,00	0,30	5,00
20	150	Bacte- killer® AC	1,00	1,40	5,00	0,50	5,00

Diese Daten zeigen, daß Fasern, die die erfindungsgemäßen  
25 antimikrobiellen Zusammensetzungen enthalten, ihre antimikro-  
bielle Aktivität nach dem Säurefärben beibehalten.

BEISPIELE 151-159Antimikrobielle Aktivität von gewaschenen Fasern

Unter Anwendung des oben beschriebenen Schüttelkolben-  
tests für die antimikrobielle Aktivität wurden Nylon 66-Fasern  
5 bewertet, die 20mal gewaschen worden waren. Die Daten sind in  
Tabelle 10 angegeben.

TABELLE 10

Bei- spiel Nr.	Pulver oder Zusammen- setzung	Pulverkon- zentration (%)	3 dpf 1 Std. kt	3 dpf 24 Std. kt	6 dpf 1 Std. kt	6 dpf 24 Std. kt
10						
15	<u>Rohfasern</u>					
	151	Keines	Keine	0,69	0,12	0,23
	152	R900-TiO <sub>2</sub>	1,00	0,27	0,32	0,12
	153	6	1,00	0,09	4,91	0,10
20	154	6	0,30	0,27	4,91	0,19
	155	Bacte- killer® AC	1,00	1,56	4,91	0,32
	<u>Gefärbte Fasern</u>					
25	156	Keines	N/A	0,39	0,36	0,23
	157	R900-TiO <sub>2</sub>	1,00	0,33	0,52	0,27
	158	6	0,30	0,25	4,91	0,32
30	159	Bacte- killer® AC	1,00	0,56	4,91	0,59

Diese Daten zeigen, daß Fasern, die die erfindungsgemäßen  
antimikrobiellen Zusammensetzungen enthalten, ihre antimikro-  
35 bielle Aktivität nach 20maligem Waschen beibehalten.

BEISPIELE 160-162Einfluß einer simulierten Tageslichtbeleuchtung auf  
die Farben von Fasern, die antimikrobielle Zusammen-  
setzungen enthalten

5 Numerische Farbdifferenzen wurden bei Nylon 66-Fila-  
mentgarn ermittelt, um zu zeigen, daß das antimikrobielle  
TiO<sub>2</sub>-Additiv keinen nachteiligen Einfluß auf die Garnfarbe  
hat. Unter Verwendung einer diffusen, simulierten Tageslicht-  
beleuchtung und einer 8°-Reflektionslichterfassung wurden  
10 unter Ausschluß von Spiegelkomponenten die in Tabelle 12 ge-  
zeigten Werte aufgezeichnet. Die Gesamtheit der Farbe ist eine  
Kombination aus drei Elementen, dem Farbwert ("Helligkeit",  
die von dunkel bis hell reicht), dem Farbton ("Farbe", rot,  
gelb, grün, etc.), und der Chromatizität ("Sättigung", die von  
15 matt bis glänzend reicht). Im dreidimensionalen Raum können  
diese Farbkoordinaten als L\* (schwarz bis weiß), a\* (grün bis  
rot) und b\* (blau bis gelb) ausgedrückt werden. Es ist anzu-  
merken, daß die Kombination der Koordinaten a\* und b\* den  
Farbton und die Chromatizität [ $C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$ ] bestim-  
20 men, während L\* ein Maß für den Farbwert ist.

TABELLE 11

25	Pulver oder <u>Zusammensetzung</u>	<u>L*</u>	<u>a*</u>	<u>b*</u>	<u>Kommentar</u>
	1 % 6	79,6	0,1	5,6	Weiß
	1 % Bactekiller® AC	60,1	7,4	24,5	Ursprüngliche Faserfarbe (gelbbraun)
30	1 % Bactekiller® AC	44,8	4,5	4,7	Sehr dunkel nach 0,5-stün- digem Spinnen



BEISPIELE 163-178

Die Zugeigenschaften von repräsentativen Garnen im hergestellten Zustand wurden gemessen und unten aufgelistet. Die Ergebnisse zeigen keine wesentlichen nachteiligen Wirkungen der erfindungsgemäßen antimikrobiellen Additive auf die Zugeigenschaften an.

TABELLE 12

	<u>Zugeigenschaften</u>							
	<u>Polymere</u>	<u>Additiv</u>	<u>Gehalt</u>	<u>Denier</u>	<u>dpf</u>	<u>Zugfestigkeit</u>	<u>Dehnung</u>	<u>Modul</u>
15	Poly-ethylen	Bacterikiller® AC	1,00	708,9	--	1,5	176	--
	"	Keines	--	547,2	--	1,1	155	--
	"	6	1,00	209,3	--	1,8	142	3
	"	8	1,00	663,0	--	1,0	176	1
	"	R900-TiO <sub>2</sub>	1,00	330,1	--	1,6	195	3
20	Poly-ethylen-terephthalat	10	3,00	8,0	1,6	1,4	132	26
	"	R900-TiO <sub>2</sub>	1,70	25,7	2,6	1,5	139	44
25	Segmentiertes Polyurethan	Keines	--	154,0	30,8	1,1	877	0
	"	6	0,50	123,0	24,6	1,0	878	0
	"	R900-TiO <sub>2</sub>	0,50	115,0	23,0	0,8	867	0
30	Poly-m-phenylenisophthalamid	6	1,00	218,4	2,0	4,6	22	132
	"	R900-TiO <sub>2</sub>	1,00	158,4	1,8	4,6	23	131
	Nylon 66	Keines	--	11,2	2,2	2,3	100	15
35	"	6	1,00	26,4	2,6	3,2	97	16
	"	8	1,00	27,8	2,8	3,0	106	9
	"	R900-TiO <sub>2</sub>	1,00	19,0	3,8	1,4	93	12

11.12.99

1

93 903 055.7-2110

5

### Patentansprüche

1. Antimikrobielle Zusammensetzung, umfassend anorganische Teilchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser zwischen 0,01 und 100 Mikron, ausgewählt unter den Oxiden von Titan, Aluminium, Zink und Kupfer, den Sulfaten von Calcium, Strontium und Barium, Zinksulfid, Kupfersulfid, Zeolithen, Glimmer, Talk, Kaolin, Mullit und Siliciumdioxid, wobei die anorganischen Teilchen eine primäre Oberflächenbeschichtung aus einem Metall oder einer Metallverbindung mit antimikrobiellen Eigenschaften aufweisen und mit einer sekundären Schutzschicht überzogen sind, ausgewählt aus Siliciumdioxid, Silikaten, Borsilikaten, Aluminosilikaten, Aluminiumoxid, Aluminiumphosphat und Mischungen von diesen.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, in welcher das Metall oder die Metallverbindungen 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die anorganischen Teilchen, umfassen, und das Metall oder die Metallverbindungen ausgewählt sind unter Silber, Silberoxid, Silberhalogeniden, Kupfer, Kupfer(I)-oxid, Kupfer(II)-oxid, Kupfersulfid, Zinkoxid, Zinksulfid, Zinksilikat und Mischungen von diesen.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, in welcher das anorganische Teilchen ausgewählt ist aus Titandioxid und Bariumsulfat, und wobei die primäre Oberflächenbeschichtung ausgewählt ist aus den Mischungen von Silber mit Zinksilikat und Silber mit Kupfer(II)-oxid.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, in welcher die Schutzschicht 0,5 bis 20 Gew.-% umfaßt und ausgewählt ist aus Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, in welcher die sekundäre Schicht aus Siliciumdioxid besteht und wobei die Zusammensetzung weiterhin eine tertiäre Beschichtung aus wasserhaltigen Oxiden von Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Zirkoniumoxid und Seltenen Erdmetallen umfaßt, um den isoelektrischen Punkt in dem Bereich von etwa 5,5 bis etwa 9,5 einzustellen.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, in welcher das wasserhaltige Oxid Aluminiumoxid ist, umfassend eine Mischung von Boehmit-Aluminiumoxid und amorphem Aluminiumoxid und der isoelektrische Punkt im Bereich von etwa 5,5 bis etwa 8,8 liegt.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 5, umfassend anorganische Teilchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser zwischen 0,01 und 100 Mikron, ausgewählt aus Titandioxid und Bariumsulfat, wobei die anorganischen Teilchen eine Beschichtung aufweisen, umfassend eine primäre Schicht aus etwa 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die anorganischen Teilchen, ausgewählt aus Mischungen von Silber mit Zinksilikat und Silber mit Kupfer(II)-oxid.

8. Antimikrobieller geformter Polymergegenstand, gekennzeichnet durch eine polymere Trägermatrix, umfassend wenigstens eine Polymeres und etwa 0,1 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des geformten polymeren Gegenstandes, der antimikrobiellen Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7.

9. Antimikrobieller geformter Polymergegenstand nach Anspruch 8, bei welchem die antimikrobielle Zusammensetzung etwa 0,1 bis 15 Gew.-% des Polymergegenstandes umfaßt.

10. Antimikrobieller geformter Polymergegenstand nach Anspruch 8 oder Anspruch 9, bei welchem die polymere Trägermatrix eine Faser ist.

11.12.99

3

11. Antimikrobieller geformter Polymergegenstand nach Anspruch 10, bei welchem die Faser Nylon 6,6 ist.

12. Antimikrobieller geformter Polymergegenstand nach Anspruch 10, bei welchem die Faser Spandex oder Spandexpolymeres ist.

13. Antimikrobieller geformter Polymergegenstand nach Anspruch 10, bei welchem die Faser Polyethylenterephthalat ist.

14. Antimikrobieller geformter Polymergegenstand nach Anspruch 10, bei welchem die anorganischen Teilchen Titandioxid sind und die antimikrobiellen Zusammensetzungen eine Mattierung der Faser bewirken.

15. Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Pulverzusammensetzungen nach Anspruch 1, umfassend die Stufen:

- (a) Bilden einer wäßrigen Suspension der anorganischen Teilchen;
- (b) Ausfällen einer Schicht der antimikrobiellen Beschichtung auf den anorganischen Teilchen;
- (c) Zugeben eines Alkalimetallsilikats oder -aluminats und Halten des pH-Wertes zwischen 5 bis 9; und
- (d) Gewinnen des Pulvers und Entfernen löslicher Salze.

16. Verfahren nach Anspruch 15 umfassend weiterhin (e) Zusetzen eines wasserhaltigen Metalloxids, um den isoelektrischen Punkt in dem Bereich von etwa 5,5 bis etwa 9,5 einzustellen.

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder Anspruch 16, weiterhin umfassend das Mikronisieren oder Zugeben einer Dispersionshilfe und anschließendes Mikronisieren mit überhitztem Dampf oder Luft.

18. Verfahren nach Anspruch 17, bei welchem die anorganischen Teilchen ausgewählt werden unter den Oxiden von Ti, Al, Zn und Cu, den Sulfaten von Ca, Sr und Ba, Zinksulfid, Kupfersulfid, Zeolith, Glimmer, Talk, Kaolin oder Siliciumdioxid.

19. Verfahren nach Anspruch 18, bei welchem die antimikrobielle Beschichtung ausgewählt ist aus Ag, Ag<sub>2</sub>O, AgCl, AgBr, AgI, Cu, CuO, Cu<sub>2</sub>O, CuS, ZnO, ZnS, ZnSiO<sub>3</sub> und ihren Kombinationen.

20. Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen geformten Polymergegenständen, umfassend die Stufen:

- (a) Vermischen der antimikrobiellen Zusammensetzungen nach den Ansprüchen 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 mit wenigstens einem Polymeren; und
- (b) Formen der Mischung durch Beschichten, Formen, Extrudieren, Spinnen oder Schmelzblasen zu einem Polymergegenstand.

20

21. Verfahren zur Bekämpfung von Mikroorganismen in einem geeigneten Medium, umfassend die Inberührungbringung einer wirksamen Menge der antimikrobiellen Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 mit einem Mikroorganismus, um eine kontrollierte Freisetzung eines antimikrobiellen Mittels zu bewirken.

22. Verfahren nach Anspruch 21, bei welchem die Mikroorganismen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Bakterien, Pilzen, Algen, Protozoen und Viren.

30

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ ~~FADED TEXT OR DRAWING~~
- ☒ ~~BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING~~
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**